

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES de L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR YECHURI VENKATARAMAIAH

1^{re} Thèse : RECHERCHES SUR L'HYDROGÈNE ACTIF.

2^e Thèse : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 décembre 1925 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN, *Président.*

J. PERRIN

V. AUGER

} *Examineurs.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES de L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR YECHURI VENKATARAMAIAH

1^{re} Thèse : RECHERCHES SUR L'HYDROGÈNE ACTIF.

2^e Thèse : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 décembre 1925 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN, *Président.*

J. PERRIN
V. AUGER } *Examineurs.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen. . . . M. MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen hono-
raire. . . . P. APPELL.

Professeurs
honoraires. P. PUISEUX
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.



<i>Professeurs</i>	ÉMILE PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	G. KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT.....	Minéralogie.
	H. ANDOYER.....	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	E. HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie générale.
	GABRIEL BERTRAND....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et physique mathémat.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie.
E. VESSIOT.....	Théorie des groupes et calcul des variations	
A. COTTON.....	Physique générale.	
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.	
CHARLES FABRY.....	Physique.	
CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.	
A. LEDUC.....	Physique théorique et physique céleste.	
LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géologie régionale.	
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.	
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.	
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.	
É. BLAISE.....	Chimie organique.	
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.	
G. MAURAIN.....	Physique du globe.	
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.	
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.	
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.	
M. TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).	
G. JULIA.....	Mathématiques générales.	
N.....	Géographie physique.	
E. HÉROUARD.....	Zoologie.	
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).	
G. SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.	
E. PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).	
V. AUGER.....	Chimie analytique.	
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	
A. GUILLET.....	Physique.	
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	
L. BLARINGHEM.....	Botanique.	
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	

Secrétaire. . DANIEL TOMBECK.

A
MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR G. URBAIN,
MEMBRE DE L'INSTITUT,

Hommage respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A
MONSIEUR LE DOCTEUR WENDT,
DOYEN DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
DU PENNSYLVANIA STATE COLLEGE,

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.

AU
RAJAH SAHEB DE VIZIANAGARAM,

*Mes respects les plus humbles, les plus sincères
et les plus loyaux.*

INTRODUCTION

Le présent travail consiste en une série d'études sur l'hydrogène actif, probablement triatomique. Voici un court historique de la question.

Osann (1) obtint en 1853 une variété active d'hydrogène par électrolyse d'acide sulfurique dilué ; il appela le produit obtenu « Ozonwasserstoff ». Mais Lowenthal (2) montra en 1858 que l'activité accrue de l'hydrogène, préparé par Osann, était due à l'anhydride sulfureux, provenant de l'acide sulfurique. Vers la même époque, Magnus (3) essaya de confirmer le travail d'Osann, mais sans résultats.

En 1912, Langmuir (4) découvrit une modification active de l'hydrogène. Il montra qu'en chauffant un fil de tungstène ou de palladium à une température supérieure à 1300° dans une atmosphère d'hydrogène sous une pression de 0,001 à 0,2 m/m., le gaz disparaissait lentement. La disparition de l'hydrogène n'est pas due à l'absorption du gaz par le filament métallique, mais doit être attribuée à la condensation du gaz sur les parois du récipient de verre lorsqu'il est refroidi à la température de l'air liquide. Cet auteur montra également que l'hydrogène ainsi déposé sur les parois est chimiquement actif et que, dans des

(1) *J. Prakt. Chem.*, vol. 58, 385, 1853 ; vol. 61, 500, 1854 ; vol. 66, 102, 1855 ; vol. 69, 1, 1856 ; vol. 71, 355, 1857 ; vol. 78, 93, 1859 ; vol. 81, 20, 1860 ; vol. 92, 210, 1864 ; *pogg. Ann.*, vol. 95, 311, 315, 1855 ; vol. 97, 327, 1856 ; vol. 98, 181, 1858 ; vol. 106, 326, 1859.

(2) *J. Prakt. Chem.*, vol. 73, 116, 1858.

(3) *Pogg. Ann.*, vol. 104, 555 ; p. 98-110, 1858.

(4) *J. A. C. S.*, vol. 34, 1310, 1912 ; vol. 36, 1708, 1914 ; vol. 37, 417, 1915.

conditions appropriées, il conserve son activité pendant plusieurs jours. Mais si on élève la température des parties refroidies du récipient en enlevant l'air liquide qui l'entoure, l'activité du gaz sera détruite et on obtiendra de l'hydrogène ordinaire qui ne se condensera pas à son tour si l'on ramène la température du récipient à celle de l'air liquide.

Cet hydrogène peut réagir sur l'oxygène et le phosphore à la température ambiante. Son activité n'est donc pas due aux ions. Elle ne doit pas être attribuée non plus aux effets catalytiques des métaux finement divisés, déposés sur la surface du verre. Cette variété d'hydrogène peut se dissoudre à 50°C dans le platine. La résistance électrique du métal est alors augmentée et son coefficient de température diminué. L'hydrogène ordinaire ne se comporte pas de la même façon dans des conditions analogues. Des oxydes tels que l'oxyde tungstique, WO_3 , l'oxyde de platine, PtO_2 , et de nombreuses autres substances sont rapidement réduits lorsqu'on les expose à l'action de cette variété d'hydrogène alors qu'ils ne sont pas modifiés sous l'action de l'hydrogène ordinaire.

Langmuir attribue ces effets au fait que le gaz se dissout dans la substance du filament à l'état atomique et que certains de ces atomes, quittant le filament n'arrivent pas en contact avec d'autres atomes, par suite de la faible pression, mais cheminent vers la surface froide du récipient où ils seraient absorbés par le verre à l'état atomique, conservant ainsi toute l'activité chimique des atomes.

En 1913, A. E. Freeman (1) montra que cette variété active d'hydrogène était absorbée par le coton de verre et le platine.

En 1912, J. J. Thomson (2) conclut de l'étude de la trajectoire des particules chargées positivement qu'elles

(1) *J. A. C. S.*, vol. 35, p. 927, 1913.

(2) *Phil. Mag.*, vol. 24, p. 241, 1912.

révèlent la présence de particules ayant un poids atomique 3, qu'il attribua à de l'hydrogène triatomique. En 1913, Thomson (1) trouva que le gaz qui donne la raie $m/e = 3$, se prépare facilement lorsqu'on soumet certains minéraux, métaux et sels au bombardement cathodique et que le gaz obtenu est très stable et presque chimiquement inerte, bien qu'il présente la propriété d'entrer en combinaison chimique dans certains cas. Ainsi, il se combine jusqu'à un certain point avec le cuivre chauffé au rouge ou la vapeur de mercure lorsqu'on fait passer une décharge électrique dans le mélange. Thomson remarqua qu'on pouvait également obtenir le gaz lorsqu'on faisait passer dans l'hydrogène une décharge provenant d'une cathode de Wehnelt.

Thomson a donné au corps mis par lui en évidence le nom de X^3 .

A. J. Dempster (2) montra, en 1916, que des électrons animés d'une vitesse de 800 volts pouvaient ioniser l'hydrogène et que les molécules positives ainsi formées dissociaient le gaz. Lorsque ceci se produit, il prouva, par la détermination du rapport $\frac{m}{e}$ qu'un complexe de formule H^3 s'était formé. Il pense que H^3 ne peut pas être considéré comme un gaz stable, car il n'est pas formé lorsqu'il n'y a pas dissociation des molécules d'hydrogène.

Duane et Wendt (3) préparèrent, en 1917, une modification active de l'hydrogène par action des rayons alpha. Ces auteurs trouvèrent que cette modification est très instable, sa vie ayant une durée de quelques minutes seulement. Elle est condensée par l'air liquide ; elle n'est pas détruite par le coton de verre ou le champ électrostatique. Ils ont de plus montré qu'elle réagit sur le soufre, le phosphore, l'arsenic et le mercure pour donner les

(1) *Proc. Roy. Soc.* vol. 89 A, p. 1, 1913.

(2) *Phil. Mag.* vol. 31, 1916, p. 438, *Phyl. Rev. N. S.* vol. 8, n° 6, déc. 1916, p. 651.

(3) *Phyl. Rev. N. S.*, vol. 10, n° 2, août, p. 116, 1917.

hydrures respectifs. Elle réduit également une solution neutre de permanganate de potassium en bioxyde de manganèse. Ces auteurs pensent que ces caractéristiques du gaz peuvent être attribuées aux molécules H^3 produites par les rayons alpha. Ils sont arrivés à cette conclusion du fait qu'il se produit une diminution de volume de l'hydrogène soumis à l'action des rayons alpha.

Wendt et Landauer (1) ont préparé ce gaz, en 1920, par différentes méthodes : rayons alpha provenant de l'émanation du radium, décharges électriques sous pression réduite et effluve sous potentiel élevé à la pression atmosphérique dans l'hydrogène. Ils n'ont pas réussi à l'obtenir par les rayons émis par la lumière de Schumann. En 1922, ces auteurs ont préparé le gaz actif par trois méthodes nouvelles : 1^o l'ozoniseur à tube de verre de Siemens ; 2^o la décharge Tesla à haute fréquence ; 3^o émission thermo-ionique. Mais ils n'ont pas réussi à le mettre en évidence dans l'hydrogène électrolytique. De plus, ils ont montré que ce gaz actif est catalytiquement décomposé par le platine, le nickel, le cuivre, le plomb, l'antimoine et le cadmium finement divisés. Mais il ne se décompose pas au contact de l'argent, du mercure, de l'étain, du bismuth, du molybdène, du zinc et de l'aluminium. Ils ont observé une contraction de volume lorsque l'hydrogène actif est produit par décharge électrique dans l'hydrogène sous une pression de 3 cm. La contraction est définie et certaine et est particulièrement marquée à la température de l'ammoniaque liquide et de l'acide carbonique solide. Ces auteurs ont également observé qu'à la température de l'oxygène liquide l'hydrogène présente une intensification progressive des raies secondaires du spectre aux dépens des séries primaires, ce qui peut s'expliquer, disent-ils, par la formation graduelle de l'hydrogène triatomique.

(1) *J. A. C. S.*, vol. 42, n^o 5, mai, p. 930. *J. A. C. S.*, vol. XLIV mars, p. 510, 1922.

Indépendamment (1) de Wendt et Landauer, l'auteur prépara en 1920 cette modification active (2) en soumettant l'hydrogène ordinaire à l'action de la décharge électrique silencieuse dans un ozoniseur et également en faisant exploser un mélange d'oxygène et d'hydrogène en présence d'un excès de ce dernier (3). Il remarqua que cette variété d'hydrogène se combine au soufre et au phosphore à la température ordinaire et qu'elle est capable de réduire des solutions alcalines et neutres de permanganate de potassium. De plus, elle réduit le chlorure ferrique en chlorure ferreux, l'acide arsénieux en arsine, le perchlorate de potassium en chlorure. La méthode par explosion donne des quantités mesurables de gaz actif dans le temps le plus court et est très supérieure aux autres méthodes connues pour le préparer.

En étudiant l'activation de l'hydrogène par explosion dans une quantité d'oxygène insuffisante pour amener une combinaison complète, l'auteur mit au point quatre nouvelles méthodes d'activation (4) :

1° combustion continue de l'oxygène dans l'hydrogène ;

(1) Le 23 juin, 1921, j'ai fait connaître au Dr. G. L. Wendt, dans une communication privée, les conditions dans lesquelles j'ai découvert indépendamment cette modification active de l'hydrogène. Très amicalement il m'a répondu ce qui suit :

« It was a pleasure to receive your letter of June 23 and to learn the circumstances under which you independantly discovered the active modification of hydrogen. I was much pleased to read your original paper, in *Nature* which appeared so soon after mine and to find there a confirmation of our discovery from an entirely different point of view. I shall be glad to make a special reference to your work and to the date of your discovery in my next paper on the ozone form of hydrogen » Chicago, 29 août, 1921.

« I have just submitted for publication my second paper on triatomic hydrogen and am taking the occasion to acknowledge the priority of your work ». Chicago, 30 novembre, 1921.

Voir *Nature*, mai 27, 1922, p. 696 et le *Journal of the Franklin Institute* juillet, p. 73, 1922.

(2) *Proc. Sci. Assoc.* Maharajah's College, Vizianagaram, 21 juillet, 1921.

(3) *Nature*, 9 septembre 1920.

(4) *J. A. C. S.*, vol. XLV, N° 2 ; p. 261, 1923 ; *Proc. Sci. Assoc.* Maharajah's College, Vizianagaram, december, p. 22, 1922 ; *Chem. News*, vol. CXXVI, p. 215, 6 avril 1923.

2° combustion de l'hydrogène et de l'oxygène sur une surface de platine ;

3° arc à haute tension dans l'hydrogène ;

4° chauffage de l'hydrogène dans des arcs de divers métaux. De plus, il montra (1) que lorsque le gaz est obtenu par action de la chaleur et de l'eau sur les hydrures de sodium, potassium et calcium, de même que si l'on fait barboter l'hydrogène dans du sodium, du potassium et du calcium fondus, il renfermera des proportions infimes d'hydrogène actif. Il montra également (2) que l'hydrogène actif est obtenu par électrolyse de solutions, d'acide sulfurique dilué et de potasse caustique par exemple. A. C. Grubb (3) arriva, de son côté, aux mêmes résultats. De plus, ce dernier montra, dans une expérience très ingénieuse la production d'hydrogène actif par action d'un métal sur un acide.

Outre les méthodes d'activation (4) ci-dessus, indiquées, je montrai que lorsqu'on fait diffuser de l'hydrogène à travers un tube de palladium chauffé à 400-500° C ou à travers un tube de platine à 800°, le gaz est activé. P. Anderson (5) remarqua vers la même époque que l'hydrogène envoyé sur de l'amianté platiné ou sur du noir de palladium, acquérait des propriétés spéciales et pouvait réduire l'oxyde de cuivre ou le soufre à des températures inférieures à celles où agirait l'hydrogène ordinaire. Nous ne sommes pas d'accord avec toutes les conclusions de cet auteur qui seront discutées plus loin.

Plus tard, Mitchell et Marshall (6) reprirent l'étude d'Anderson et arrivèrent à la conclusion qu'à de basses températures l'activation de l'hydrogène ne se produit

(1) *Proc. Sci. Assoc.*, Maharajah's College, Vizianagaram, december, p. 6, 1922.

(2) *J. Sci. Assoc.*, Maharajah's College, Vizianagaram, vol. 1, nos 2 et 3, p. 45, 1923 ; *Nature*, 14 juillet, p. 57, 1923 ; *Chem. News*, vol. XXVII ; 28 december, p. 411, 1923.

(3) *Nature*, vol. III, p. 600, 1923 ; *Science*, vol. 57, p. 696, 15 juin, 1922 ; vol. 58, p. 371, 1923.

(4) *Proc. Sci. Assoc.*, Maharajah's College, Vizianagaram, december, p. 23, 1922.

(5) *J. C. S.*, vol. 121, p. 1153, 1922.

(6) *J. C. S.*, vol. 123, p. 2448, 1923.

pas par contact avec l'amianté platiné ou le noir de palladium, mais que l'hydrogène est activé lorsque l'oxygène se trouve présent dans le gaz comme impureté. Les résultats obtenus par ces auteurs cadrent avec les conclusions résultant de l'étude de Judd Lewis (1). Ils ont confirmé leurs observations en employant de l'hydrogène pur, puis de l'hydrogène renfermant comme impureté des quantités connues d'oxygène.

Fritz Paneth (2) a récemment préparé de l'hydrogène actif en faisant passer de l'hydrogène sur un filament de lampe Nernst et également en faisant diffuser ce gaz à travers un tube de palladium capillaire, chauffé à 800° C. Il a également montré que l'hydrogène actif pouvait être condensé par l'air liquide et évaporé à nouveau sans perdre son activité.

Très récemment, H. Copaux, H. Perperot et R. Hocart (3) ont préparé cette variété d'hydrogène d'une part en soumettant H^2 à la décharge électrique sous pression réduite et, d'autre part, en l'exposant à des champs électriques à la pression atmosphérique. Ces auteurs obtinrent des résultats infirmant ceux de Mitchell et Marsball ; je ne suis pas d'accord avec eux ; leurs résultats seront discutés ultérieurement.

Si l'on en juge d'après les propriétés de l'hydrogène de Langmuir (4) qui est certainement monoatomique, cette nouvelle variété d'hydrogène ne l'est pas. Langmuir n'a pas obtenu de l'hydrogène atomique, tant que la pression n'a pas été assez faible pour que les atomes aient pu se rendre sans rencontrer d'autres molécules du filament jusqu'à la paroi du récipient de verre, où ces atomes ont formé une couche mince. De plus, ces atomes conservent leur activité pendant un temps considérable dans des conditions déterminées. D'autre part, la nouvelle modi-

(1) *J. C. S.*, vol. 123, p. 2449, 1923.

(2) *Zeit. für. Elektr. Chem.*, bd. 30, nov., 1924, p. 504.

(3) *Bull. soc. chim. France* janv. 1925, p. 141.

(4) *J. A. C. S.*, vol. 36, 11, p. 1708, 1914.

fication de l'hydrogène dont il est question ici est stable sous pression réduite ou à la pression atmosphérique en présence d'un grand excès d'hydrogène ; cependant la durée de sa vie n'atteint qu'une minute ou deux. Si on permet à l'hydrogène de Langmuir de s'évaporer il perd toute son activité et ne peut être condensé à nouveau, car les atomes se combinent sous forme de molécules diatomiques ; alors que notre gaz n'est pas détruit par un tel traitement. L'hydrogène de Langmuir ne résiste pas au contact du coton de verre. Il est complètement absorbé par ce dernier et par le platine tandis que notre forme d'hydrogène n'est ni absorbée par le coton de verre, ni dissoute par le platine.

On sait que l'hydrogène naissant peut amener des réductions, mais son action n'est que locale. La source et la substance réductible doivent être au contact l'une avec l'autre pour que la réduction puisse se produire. D'autre part, l'hydrogène naissant réduit des solutions de violet de méthyle et de carmin d'indigo alors que le gaz nouveau est incapable de provoquer de telles réductions.

Langmuir (1) a montré, par ses expériences effectuées sous pression réduite, que le phénomène de formation de son hydrogène est une véritable dissociation qui obéit à la loi d'action de masses et que le volume des produits de dissociation est approximativement égal au double du volume de l'hydrogène original. Par conséquent, la dissociation s'effectue suivant l'équation $H^2 = 2 H$. Wendt et Landauer (2) ont montré que lorsque l'hydrogène est activé par la décharge électrique sous une pression de 3 cm. il se produit une contraction certaine et appréciable.

Toutes ces considérations montrent que tout effort tendant à identifier cette nouvelle forme d'hydrogène actif avec l'hydrogène naissant, atomique ou de Langmuir, a échoué. L'hydrogène de Langmuir est de nature atomique

(1) *J. A. C. S.*, vol. 34, p. 876 (1912).

(2) *J. A. C. S.*, vol. 44, n° 3, mars, p. 514 (1922).

alors que cette nouvelle modification de l'hydrogène est polyatomique.

L'analyse par les rayons positifs confirme, sans aucun doute, l'existence de l'hydrogène triatomique. Dempster (1) a montré que lorsqu'une décharge provenant d'une cathode de Wehnelt traverse l'hydrogène sous pression réduite, on obtient de l'hydrogène triatomique) Aston (2) a montré récemment que la masse de H^2 est 2,015 et que X^3 préparé par bombardement de KOH a une valeur de 3.0258.

La question de l'identité du X^3 de Thomson et de notre hydrogène actif sera discutée plus loin.

En 1912, Stark (3) suggéra l'hypothèse d'un hydrogène triatomique, basée sur la conception électroionique de la valence. D'après celle-ci la liaison consiste en un électron maintenu en position entre deux atomes qu'il relie à l'aide de nombreuses lignes de force s'étendant vers ces deux atomes. Ainsi, la chaîne triatomique est formée de trois atomes maintenus en position par trois électrons.

Bohr (4) émit en 1913, et Crehore (5), en 1915, l'hypothèse de l'existence possible d'une molécule triatomique d'hydrogène plus ou moins stable, en se basant sur la conception fondamentale moderne de la structure atomique, en particulier sur l'atome de Rutherford. En 1919, Bohr (6) étudia la structure de cet atome. D'après lui, cette structure est à base de trois noyaux et trois électrons; les trois électrons gravitent autour des trois noyaux à des intervalles angulaires égaux, dans un orbite circulaire commun, alors que les trois noyaux sont placés sur l'axe de cet orbite, l'un au centre de l'orbite commun des trois électrons et les autres à des distances égales de ce point.

(1) *Phil. Mag.*, vol. 31, p. 438, 1916, *Phys. Rev. N. S.* vol. 8, n° 6, déc. 1916, p. 65.

(2) *Isotopes*, Edward Arnold and Co, 1924, p. 71-72.

(3) *Jahr. Radioact. Electronik.*, vol. 9, 15, 1912.

(4) *Phil. Mag.*, vol. 26, 857, 1913.

(5) *Phil. Mag.*, vol. 30, 613, 1915.

(6) *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.*, vol. 5, n° 28, p. 1, 1919.

H^3 , dit Bohr, ne peut être formé à partir d'hydrogène sous la forme de molécules H^2 sans recevoir de l'énergie d'une source extérieure. Ainsi, lorsque l'hydrogène est ionisé sous l'influence de facteurs extérieurs, la molécule H^3 peut être formée à l'aide de processus successifs dont chacun est accompagné de production de chaleur. Lorsque les molécules H^2 sont ionisées, nous devons supposer que le gaz contient des atomes neutres, des noyaux et des électrons libres, à côté de molécules diatomiques neutres. Nous devons supposer que dans ce mélange, par suite de la combinaison des molécules neutres H^2 avec des électrons libres, il s'est formé des molécules chargées négativement. Il dit également qu'il existe une tendance pour ces molécules chargées négativement à s'unir avec les noyaux positifs libres pour former des molécules triatomiques H^3 .

L'activité chimique de la nouvelle modification de l'hydrogène, d'après la théorie indiquée plus haut, s'explique, selon Bohr, par le fait que bien que la configuration étudiée ci-dessus soit stable pour des déplacements infiniment petits dans l'orbite des électrons, une action externe, très faible, sera cependant suffisante, comme le montre un calcul plus précis, pour provoquer la rupture de la molécule H^3 en une molécule H^2 et un atome libre.

Avec le schéma atomique de Rutherford, une molécule d'hydrogène contenant plus de trois atomes n'est pas susceptible d'exister.

L'existence de l'hydrogène triatomique, qui est complètement sortie du cadre de la spéculation et de l'imagination pour entrer dans le domaine de la science pratique, présente un intérêt considérable au point de vue chimique, car il n'est pas possible de la concilier avec nos conceptions anciennes de la valence, d'après laquelle l'hydrogène devrait toujours être considéré comme un élément monovalent. Le temps est arrivé où nous devons revoir toutes nos théories de la valence. L'importance de

ces recherches sur la production d'hydrogène triatomique a été ressentie par le monde scientifique et le professeur E. C. C. Baly écrit dans les rapports annuels sur le progrès de la chimie (1920), que « les conceptions fondamentales de la chimie en seront profondément révolutionnées » (1).

Son importance est également considérable à un autre point de vue. Une telle modification active de l'hydrogène doit présenter une très grande valeur lorsqu'on l'applique à l'hydrogénation des huiles et à d'autres réactions de réduction qui permettront peut-être de ne pas faire intervenir de catalyseur et je pense que sous peu ce gaz se fera une place importante dans les laboratoires et dans l'industrie et ne sera plus considéré uniquement comme une curiosité chimique.

Je tiens à exprimer ici mes remerciements les plus sincères et les plus reconnaissants à M. le Professeur G. Urbain, directeur du laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne, pour la bienveillance et la sympathie qu'il a bien voulu me témoigner pendant le séjour que j'ai fait dans son laboratoire. J'adresse également mes remerciements les plus humbles, les plus respectueux et les plus loyaux au Rajah Saheb de Vizianagaram pour la grande générosité et la bienveillance qu'il m'a prodiguées en mettant à la disposition de mes recherches les produits et appareils des laboratoires splendides de Chimie et de Physique de Vizianagaram. Je dois également adresser mes remerciements les meilleurs au professeur Y. Narasimham pour l'assistance précieuse et excellente qu'il m'a donnée en guidant mes recherches dans ces laboratoires. Je dois également remercier mes amis, MM. V. Simhachalem, M. V. N. Swamy, Bh. S. V. Raghavarao, et A. Subrahmaniam, pour l'aide qu'ils m'ont prêtée de temps à autre au cours de mes

(1) « ... without question they bid fair to revolutionise the fundamental conceptions of chemistry... » *Annual reports on the progress of chemistry*, vol. 17, p. 27, 1920.

recherches. J'adresse également mes remerciements sincères à M. G. Sâmbamurty pour l'encouragement qu'il m'a constamment donné lors de ces recherches. Mes meilleurs remerciements sont dus aussi au Dr. G. L. Wendt, dont l'échange de correspondance extrêmement cordial et inspirateur, depuis août 1921, m'a incité à approfondir cette étude sur ce sujet extrêmement prometteur.

Je désire exprimer mes sincères remerciements, à M. P. Brauman pour l'aide qu'il a bien voulu m'apporter.

Je dois remercier enfin l'éditeur du *Journal of the American Chimical Society*, qui m'a permis de reproduire ici des figures provenant de cette revue.

CHAPITRE PREMIER

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Activation de l'hydrogène par la décharge électrique silencieuse.

Désirant me rendre compte de l'influence de la décharge électrique silencieuse sur d'autres gaz que l'oxygène, j'ai soumis en novembre 1919 l'hydrogène à l'action d'un puissant ozoniseur à vide, construit par moi-même et Mr. M. V. N. Swamy, dans le laboratoire de Chimie du Maharajah's College, Vizianagaram. L'hydrogène m'intéressait tout particulièrement, en tant qu'élément monovalent. Certaines expériences faites par moi m'apportèrent la preuve du fait remarquable que l'hydrogène avait subi une polymérisation sous l'influence de la décharge électrique silencieuse.

L'hydrogène utilisé dans ces expériences était préparé par électrolyse d'une solution concentrée d'hydrate de baryum. L'hydrogène ainsi préparé était purifié en le faisant passer sur du chlorure de calcium, sur de la soude, sur des morceaux de potasse fondue avec du permanganate de potassium, sur du cuivre chauffé au rouge et finalement sur du pentoxyde de phosphore, afin d'éliminer l'humidité, le gaz carbonique et l'oxygène. Le gaz était alors

envoyé dans un ozoniseur où il subissait l'activation. L'appareil était entièrement purgé par un courant d'hydrogène, qu'on faisait passer pendant quelques heures avant de commencer les expériences. L'ozoniseur était actionné par une puissante bobine d'induction pour produire la décharge électrique silencieuse. Lorsque l'hydrogène avait traversé l'ozoniseur sur toute sa longueur, il passait sur du soufre pulvérisé froid, contenu dans un tube adapté à l'ozoniseur. L'hydrogène passait finalement sur une bande de papier filtre, en contact avec de l'acétate de plomb. Le papier-filtre noircissait indiquant que l'hydrogène sortant de l'ozoniseur avait fixé du soufre avec production d'hydrogène sulfuré. D'une manière semblable, nous observâmes que le phosphore avait donné naissance à de l'hydrogène phosphoré.

Pour vérifier que la réduction du soufre et du phosphore en hydrogène sulfuré et hydrogène phosphoré, n'était pas uniquement due à une impureté contenue dans le gaz, mais provenait bien de l'action du gaz activé, sortant de l'ozoniseur, une expérience de contrôle fut réalisée, qui consistait à faire passer le gaz au sortir des chambres de séchage et de purification, directement sur du soufre ; aucune réaction ne se produisait même après un certain temps. Nous essayâmes alors de l'hydrogène provenant de sources diverses, mais nous ne sommes jamais arrivés à produire de l'hydrogène sulfuré. Nous avons également observé que tout essai en vue de réduire du soufre, avec de l'hydrogène activé depuis quelques minutes, échouait.

On sait que l'hydrogène naissant peut produire des réductions, mais son action est uniquement locale, la source et les substances réductibles doivent être en contact les unes avec les autres pour que la réduction se produise. Mais il résulte nettement des expériences précédentes que l'hydrogène activé dans l'ozoniseur possède une vie propre. Il survit même après avoir quitté l'enceinte où il a été activé, mais sa vie est de courte durée.

Cette nouvelle forme de l'hydrogène, différente, quant

à ses propriétés chimiques, de l'hydrogène naissant ou de la forme ordinaire de l'hydrogène, m'a donné l'idée de supposer qu'il existe un « ozone » dérivant de l'hydrogène et m'a encouragé à poursuivre l'étude de ce sujet.

Activation de l'hydrogène par explosion de l'oxygène et de l'hydrogène.

Lors de mon étude relative à l'influence d'un gaz polymérisant, tel que l'oxygène, sur la production d'hydrogène actif dans un ozoniseur, j'ai observé un phénomène remarquable. Dans une des expériences, le mélange oxygène-hydrogène, au sortir de l'ozoniseur, était envoyé dans une solution alcaline de permanganate de potassium. Au cours de l'expérience une étincelle électrique éclata accidentellement dans le mélange et il en résulta une explosion au cours de laquelle une partie de mon appareil fut pulvérisée ; mais à ma grande surprise je remarquai que toute la solution de permanganate était devenue verte.

Je conclus de ce phénomène qu'une réduction instantanée pouvait être due à la présence d'une modification active de l'hydrogène, produite dans ces conditions, car l'hydrogène moléculaire accomplit sensiblement la même réaction, mais très lentement. Pour étudier le problème plus commodément, je remplis alors un eudiomètre de Hoffmann avec une solution alcaline de permanganate de potassium ; quelques centimètres cubes de mélange explosif avec un excès d'hydrogène (3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène), furent envoyés dans le tube à explosion et je fis jaillir l'étincelle ; dès que l'étincelle avait traversé le mélange, la solution devenait verte.

Pour étudier plus à fond le pouvoir réducteur de cette

nouvelle forme d'hydrogène activé, j'examinai son action dans un certain nombre de cas. Je trouvai ainsi que cet hydrogène pouvait réduire le chlorure ferrique en chlorure ferreux, le nitrate de potassium en nitrite, l'acide arsénieux en arsine et le perchlorate de potassium en chlorure.

Dans le cas d'un réactif en solution, le liquide était versé dans l'eudiomètre ; après l'explosion, on bouchait l'appareil avec le doigt et on agitait ; dans la solution, on faisait les essais nécessaires pour montrer la réduction.

La présence de sel ferreux lors de la réduction du chlorure ferrique était recherchée au moyen du ferrocyanure de potassium ; la présence d'acide nitreux dans le cas du nitrate de potassium par l'iodure de potassium, l'acide sulfurique et l'amidon ; dans le cas du perchlorate, quelques gouttes de solution de nitrate d'argent montraient la présence de chlorure .

Bien entendu, l'absence des produits de réduction dans le réactif lui-même était soigneusement vérifiée.

Dans le cas de la réduction de l'anhydride arsénieux en arsine, on faisait passer après explosion les gaz résiduels dans une série de trois tubes à potasse contenant du chlorure mercurique ; après avoir opéré ainsi un certain nombre de fois, on ajoutait de l'ammoniaque dans les tubes ; la solution jaunâtre noircissait.

Le fait qu'il se forme, dans des conditions analogues, de l'ozone en présence d'un excès d'oxygène et une forme active d'hydrogène en présence d'un excès de ce corps, est très important si nous étudions la nature du processus chimique (1) de la formation d'eau quand des mélanges explosifs sont soumis à l'étincelle électrique. De plus, ce fait nous permet de conclure qu'il existe une analogie entre la nature de l'hydrogène actif et celle de l'ozone.

En 1922, j'eus l'occasion de lire le paragraphe suivant

(1) Cf. S. G. Lind : *J. A. C. S.*, vol 41, p. 545, 1919.

d'un mémoire de F. P. Burt et E. C. Edgar (1) « On the Combining volumes of hydrogen and oxygen » :

« Dans ces quatre expériences un nouveau phénomène fut observé. Dans chaque cas, après l'explosion finale lors de laquelle l'oxygène était en excès, des taches brunes furent remarquées sur les parois du récipient à explosion. Ces taches étaient probablement de l'oxyde de mercure, étant donné qu'elles disparaissaient graduellement quand on faisait exploser dans l'hydrogène des mélanges contenant un excès d'hydrogène. »

Il résulte nettement de ce qui précède que l'hydrogène est activé lorsqu'on fait exploser du gaz tonnant en présence d'un excès d'hydrogène. Il est étonnant que des expérimentateurs aussi habiles, aient laissé passer la découverte de l'hydrogène actif.

Wendt et Landauer (2) ont établi que cette préparation de l'hydrogène actif par explosion est très importante pour déterminer le mécanisme de sa formation ; je reproduirai ci-dessous leur note :

« Depuis notre première publication Venkataramaiah annonça la découverte indépendante de la forme active de l'hydrogène, se distinguant par sa faculté de réduire rapidement la solution de permanganate de potassium à la température ambiante. Il la produisit d'abord par l'effluve en courant alternatif, mais fit l'intéressante observation qu'il est produit en quantités mesurables quand on fait exploser de l'oxygène dans un excès d'hydrogène. Comme toutes les méthodes de préparation, y compris celles décrites plus haut, reposent sur une ionisation

(1) « In these four experiments a new phenomenon was observed. In each case, after the final explosion in which oxygen had been present in excess, brown stains were noticed on the walls of the explosion vessel. The stains were presumably oxide of mercury since they gradually disappeared when mixtures containing an excess of hydrogen were detonated in the vessel ». Phil. Trans. 216, A. 393, 1916.

(2) J. A. C. S., vol. 44, n° 3, mars., 1922, p. 510.

intense et prolongée de l'hydrogène, cette préparation par explosion est d'importance pour la détermination du mécanisme de sa formation (1) ».

Pour étudier l'activation de l'hydrogène par la décharge électrique silencieuse et par son explosion dans une quantité d'oxygène insuffisante pour provoquer une combinaison complète, j'ai développé quatre méthodes nouvelles d'activation qui sont les suivantes : 1^o combustion de l'oxygène dans l'hydrogène ; 2^o emploi du platine comme surface de combustion de l'hydrogène et de l'oxygène ; 3^o arc à haute tension dans l'hydrogène, et chauffage de l'hydrogène dans les arcs de différents métaux. Dans tous les cas l'hydrogène a été préparé par électrolyse d'une solution d'hydrate de baryum et purifié comme il a été décrit précédemment. L'épreuve de l'activation consistait à produire à la température ambiante de l'hydrogène sulfuré par action de l'hydrogène sur du soufre.

Activation de l'hydrogène par combustion continue de l'oxygène dans l'hydrogène.

L'appareil employé pour la combustion continue de l'oxygène dans l'hydrogène est représenté par la figure 1.

Dans la paroi d'une ampoule A d'une capacité de plus de deux litres est soudé un tube de platine P (14 mm. de

(1) « Since our first paper¹ Venkataramaiah reported² the independent discovery of the active form of hydrogen, distinguished by its ability to reduce potassium permanganate solution rapidly at the room temperature. He produced it first in the alternating current corona, but made the interesting observation that it is produced in measurable quantities when oxygen is exploded in an excess of hydrogen. Since all other methods of its preparation, including those reported below, are dependant on prolonged and intense ionization of the hydrogen, this preparation by explosion is of importance in determining the mechanism of its formation ».

(¹) *J. A. C. S.*, vol. 42, p. 920, 1920, presented at the Philadelphia meeting, American Chemical Society, Septembre, 1919.

(²) An oral communication to the Science Association, Maharajah's College, Vizianagaram, S. India, January 29, 1920 ; printed in the *Proceedings* of the Science Association July 10, 1921 ; *Nature*, 106, 46 (1920).

diamètre) rétréci à son extrémité jusqu'à un diamètre de 12 mm. Deux électrodes de platine TT sont alors soudées dans la même paroi, leur extrémité étant placée immédiatement derrière l'ouverture du tube de platine. L'oxygène arrive par le tube P tandis que l'hydrogène passe par un tube H soudé dans le verre et sort par le tube soudé au côté opposé de l'ampoule, traversant un tam-

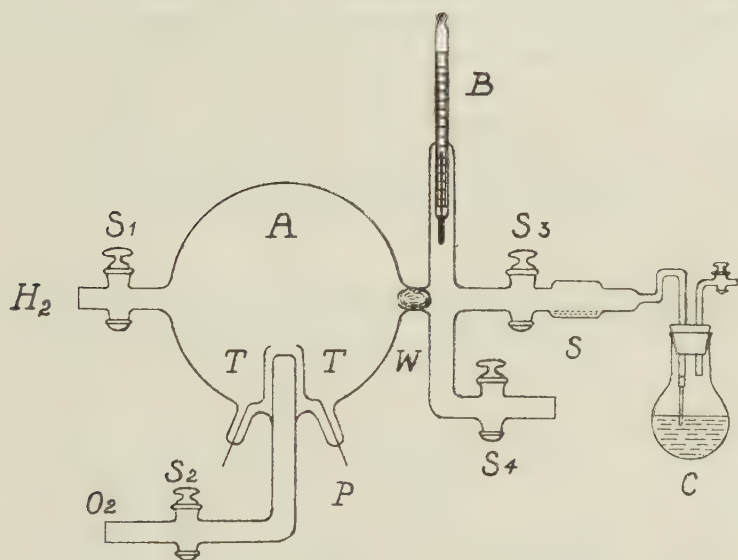


Fig. 1.

pon de coton de verre W, au-dessous d'un thermomètre B, placé sur un crochet de platine dans le tube latéral, puis du soufre pulvérisé et sec S et arrivant finalement sur une bande de papier-filtre, imbibé d'une solution d'acétate de plomb C; S_1 , S_2 , S_3 et S_4 sont des robinets à joints de mercure.

On fait d'abord le vide dans l'ampoule au moyen d'une pompe à vide et on fait passer pendant 8 heures un courant d'hydrogène, sans provoquer la moindre coloration du papier à l'acétate de plomb. On fait alors éclater des

étincelles entre les électrodes de platine, au moyen d'une bobine d'induction de 5 cm. d'étincelle alors que l'oxygène arrive lentement par le tube de platine. Dès que l'oxygène s'enflamme, on interrompt les décharges. La flamme atteint une hauteur de 6 cm. environ, et quand elle a brûlé pendant 1/2 heure, on ferme le robinet S_1 et on ouvre S_2 . Dans l'espace de 3 minutes, le papier réactif devient nettement noir. Tout l'appareillage était refroidi dans de l'eau à 0°C et le thermomètre n'a jamais enregistré une température supérieure à 25°C .

Activation de l'hydrogène par combustion d'oxygène et d'hydrogène sur une surface de platine.

La figure 2 représente l'appareil utilisé pour la combustion d'oxygène et d'hydrogène sur une surface de platine.

Le fil de platine A est chauffé au rouge par un courant

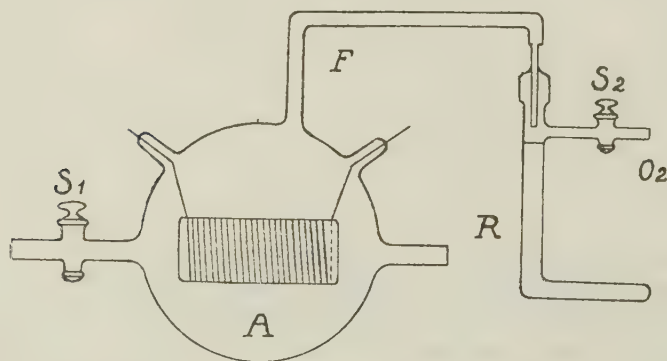


Fig. 2.

provenant d'une batterie d'accumulateurs de 60 volts reliée à un rhéostat. L'oxygène arrive dans l'ampoule à travers le tube F et le robinet S_2 au moyen d'un régulateur à mercure R . Il est nécessaire de contrôler soigneusement

l'arrivée d'oxygène pour éviter une explosion ; le courant passant dans le fil est coupé, dès que l'oxygène commence à arriver, la combustion de ce gaz suffisant pour maintenir le fil au rouge. Le noircissement du papier à l'acétate de plomb était visible au bout de 4 à 5 minutes. L'appareil était refroidi de telle sorte que la température ne dépassa jamais 28, 5° C.

Pour l'activation au moyen de l'arc à haute tension, l'ampoule était munie d'électrodes d'argent de 5 mm. de diamètre distantes de 1,5 cm., l'arc étant alimenté par un courant de 20 ampères passant à travers le primaire d'une bobine d'induction munie d'un interrupteur Wehnelt. L'appareil était refroidi comme précédemment. Le noircissement se produisait au bout de 3 à 4 minutes.

Activation de l'hydrogène par chauffage dans des arcs de métaux divers.

Pour l'arc à basse tension, on souda dans l'ampoule des électrodes d'abord en or, puis en platine, de 1 cm. de diamètre et on établit l'arc entre elles sous 220 volts et 6 ampères. L'hydrogène était envoyé dans l'ampoule à travers un tube de platine arrivant à 5 mm. de l'arc. Bien que l'expérience fut continuée pendant plusieurs heures, il ne se produisit point de noircissement du papier réactif avec les électrodes employées. Lorsqu'on les remplaça par des électrodes en argent, il se produisit un noircissement notable au bout de 30 minutes. L'explication du fait, que l'or et le platine ne donnent aucune activation, peut résider dans l'adsorption de l'hydrogène actif par une pellicule mince de ces métaux adsorbants lorsqu'ils se présentent sous forme d'une poussière fine (1) ou par une décomposition catalytique de la forme active, car

(1) *Physik Z.* vol. 8, 659 (1907).

Wendt et Landauer (1) ont montré que le platine finement divisé accomplit cette réaction catalytique alors qu'elle ne se produit pas avec l'argent.

J'ai montré dans une des expériences sus-indiquées que l'hydrogène peut être activé sur un fil de platine chauffé, dans le processus de combinaison avec l'oxygène, mais à la même époque Wendt et Landauer ont montré que l'hydrogène pouvait être activé en l'absence d'oxygène, de la même façon que dans l'expérience ci-dessus. Bone et Wheeler (2) expliquent que l'activation des gaz dans des réactions chimiques sur des surfaces est due à ces surfaces elles-mêmes. Ils disent que la fonction de la surface est d' « activer » par dissociation (ou ionisation) des gaz occlus. Dans le cas d'une combustion simple d'oxygène dans l'hydrogène la réaction elle-même active l'hydrogène. Ceci est probablement dû à une ionisation de l'hydrogène par les électrons émis par les molécules réagissantes. Cette suggestion cadre avec l'hypothèse de Wendt et Landauer qui ont uniquement employé des agents ionisants et qui ont supposé que l'atomisation accompagne ou suit l'ionisation, une molécule triatomique étant formée par la combinaison des atomes libres avec les molécules d'hydrogène se trouvant dans le voisinage.

Il est intéressant de noter que l'hydrogène actif est produit dans tous les cas dans des circonstances analogues à celles dans lesquelles se produit l'ozone. L'analogie se continue dans l'étude de la formation d'hydrogène actif dans la décomposition des hydrures métalliques par l'eau et la chaleur.

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, vol. 44, p. 515 (1922).

(2) *Trans. Far. Soc.*, n° 51, 659, 1922.

Production d'hydrogène actif par décomposition de l'hydrure de sodium.

Du sodium métallique, soigneusement préparé exempt d'impuretés par électrolyse de soude fondue avec des électrodes de nickel, fut placé dans la partie supérieure A d'un appareil représenté par la fig. 3. Le tube *a* est connecté au moyen d'un robinet à un dispositif produisant de l'hydrogène et à des appareils de purification et de séchage.

L'appareil chauffé était balayé par un courant d'hydrogène sec et pur. Après avoir fait le vide dans l'appareil refroidi on le chauffait et on l'agitait doucement jusqu'à ce que tout le sodium se fut écoulé dans le tube B. On faisait alors arriver l'hydrogène et l'absorption s'effectuait. La partie inférieure de l'appareil était maintenue à une température d'environ 200° C. Lorsque le métal était

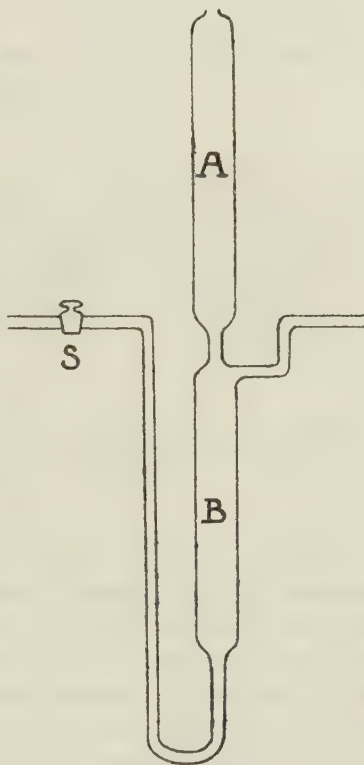


Fig. 3.

saturé avec de l'hydrogène, le robinet S était fermé et on élevait la température du tube B. Le gaz libéré après passage dans un tube placé dans l'eau glacée, traversait un tampon de coton de verre et arrivait finalement sur

du papier continuellement humecté par immersion dans une solution d'acétate de plomb. Pour assurer un courant d'hydrogène continu sur le papier réactif, on employait une série de 5 tubes alternativement mis en œuvre. Au bout de 2 heures, le papier à l'acétate de plomb était noir. Des résultats analogues furent obtenus avec le potassium et le calcium.

Activation de l'hydrogène par barbotage dans du sodium fondu.

Dans cette expérience le sodium fut maintenu à une température de 170° et un courant d'hydrogène sec barbota dans le métal fondu. L'hydrogène réagissait sur le papier à l'acétate de plomb au bout de 30 minutes environ. On obtint des résultats analogues avec le potassium et le calcium.

Production d'hydrogène actif lors de la décomposition de l'hydrure de sodium par l'eau.

La préparation et la décomposition de l'hydrure de sodium ont été effectuées dans un appareil représenté par la figure 4. En *A* était placée une nacelle de nickel qui contenait environ 15 gr. de sodium pur et sec, le tube en *U*, *D*, était maintenu dans un bain d'eau froide. Le serpentín *C* (fait avec un tube de verre à grande ouverture) était maintenu à 20° C. On plaçait en *G* un tampon de coton de verre. On introduisait dans *F* un peu de soufre pulvérisé. Le réservoir à eau *B* était rempli avec de l'eau distillée pure, saturée d'hydrogène et conservée dans une atmosphère de ce gaz.

La portion de tube *A* était maintenue au moyen d'un dispositif électrique à la température de 380° C, tandis

qu'un courant d'hydrogène pur et sec était envoyé dans l'appareil. L'hydrure se condensait dans le tube *D*. Il se présentait sous forme de cristaux incolores, ressemblant à un dépôt de fibres de coton de verre.

Lorsque l'appareil était refroidi, on fermait le robinet *S*₄ et on ouvrait le robinet à deux voies, *S*₂, on faisait alors lentement le vide dans l'appareil. Puis on ouvrait le robinet de telle sorte que l'eau arrivât goutte à goutte dans le tube *D*, puis entrant en contact avec l'hydrure

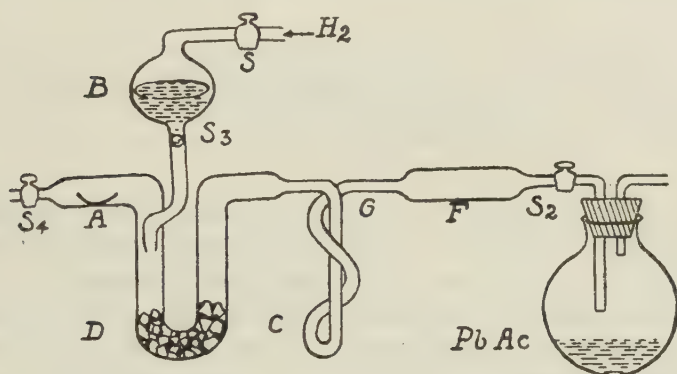


Fig. 4.

le décomposât en libérant de l'hydrogène. Le gaz, lors de son passage dans le serpentin *C*, déposait sa vapeur d'eau sous forme de glace et traversait le soufre en *F* et finalement le papier à l'acétate de plomb. Au bout de 4 heures environ on obtenait du sulfure de plomb noir. Pour assurer un courant continu d'hydrogène, on mettait successivement en service 4 unités du type décrit.

L'étude du mécanisme de formation de l'hydrogène actif, dans les cas indiqués, présente un intérêt considérable. Haber et Just (1) ont montré dans leurs expériences que des électrons sont libérés en grande quantité lorsque

(1) *Ann. der Physik*, vol. 36, p. 308, 1911.

les métaux alcalins, leurs alliages ou leurs amalgames sont attaqués par l'oxygène, l'acide chlorhydrique gazeux ou d'autres gaz chimiquement actifs. Il est difficile de savoir si la libération des électrons est due aux conditions thermiques produites par la réaction chimique ou si elle est purement provoquée par l'action chimique elle-même. Mais il est clair que dans les expériences ci-dessus indiquées il s'agit de conditions convenables pour l'ionisation de l'hydrogène et, par conséquent, pour la formation d'hydrogène triatomique.

Activation de l'hydrogène par diffusion à travers le palladium et le platine (1).

J'ai déjà indiqué différentes méthodes pour activer l'hydrogène, qui peut alors agir comme agent réducteur beaucoup plus intense que l'hydrogène ordinaire.

Les propriétés réductrices efficaces de l'hydrogène, en présence de palladium et de platine dans les cas d'hydrogénation des huiles, etc... au contact de ces métaux m'ont amené à étudier le mécanisme de l'action par contact. Cette étude présente un double intérêt : premièrement elle permettra de comprendre le mécanisme de l'action par contact et deuxièmement elle ajoutera une méthode d'activation de l'hydrogène à celles déjà existantes.

On faisait diffuser de l'hydrogène à travers un tube fin de palladium *P* (fig. 1) fermé à l'une de ses extrémités. Ce tube avait un diamètre de 1 mm. et une longueur de 25 cm. Le tube de palladium était soudé dans un petit tube de verre dur qui, à son tour était adapté à un tube de verre *A* plus large ayant un diamètre de 3 cm. environ. L'hydrogène provenait soit d'un générateur soit de la conduite

(1) J'ai été aidé dans ce travail par M. M. V. N. Swamy.

Dans le but de procéder à des essais de contrôle avec de l'hydrogène ordinaire. Ce système de tubes était chauffé au moyen d'un réchauffeur électrique, construit à cet effet, qui permettait de contrôler la température à $1/2^{\circ}$ C près et de l'amener facilement jusqu'à 800° C.

On fit passer l'hydrogène à travers le tube de palladium P à des températures différentes : l'hydrogène diffusé traversait ensuite un tampon de coton de verre puis un tube de verre refroidi dans de l'eau glacée, puis se rendait dans la partie de l'appareil destinée à étudier

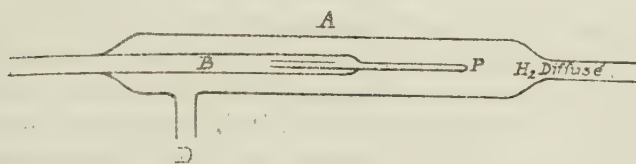


Fig. 5.

l'activité de ce produit. Le contrôle de l'activité consistait à faire passer à froid de l'hydrogène sur du soufre, l'hydrogène sulfuré formé était décelé en faisant passer le gaz sur du papier filtre, humecté par immersion dans une solution d'acétate de plomb. Avant de procéder aux présentes expériences, l'appareil fut soigneusement nettoyé en faisant passer pendant environ 6 heures un courant d'hydrogène pur.

Les expériences menées entre 400° et 500° donnèrent des résultats plus rapides que celles ayant lieu entre 200° et 300° . Dans le premier cas l'opération devait être prolongée pendant 12 à 14 heures et dans le deuxième cas l'expérience durait de 16 à 18 heures avant que le papier-réactif n'eut noirci. Des essais analogues effectués avec un tube de platine de 16 cm. de long et 2 mm. de diamètre, chauffé à $700-800^{\circ}$, donnèrent des résultats semblables. Le gaz devait également réagir, comme dans le cas précédent, pendant 16 à 17 heures avant que la présence d'hydrogène actif ne put être décelée.

Ainsi, l'hydrogène diffusé à travers le platine ou le palladium présente des signes certains d'activité ; la réduction du soufre à la température ordinaire en est une preuve. Il est facile de montrer en faisant passer le gaz dans un électroscope à feuilles d'or qu'il y a de grandes possibilités d'ionisation de l'hydrogène dans le phénomène de désorption, antérieurement à la formation du gaz triatomique. Le passage du gaz activé à travers un tampon de coton de verre, avant d'être examiné, rend impossible la présence d'hydrogène atomique, car l'hydrogène atomique ne peut pas résister au contact du coton de verre.

Lorsque cette étude, commencée en mai 1922, qui a fait l'objet d'une communication « sur l'hydrogène actif », présentée au Journal of the American Chemical Society et reçue par l'éditeur en juin 1922, était à peu près achevée, Paul Anderson publia un mémoire sur « Quelques propriétés de l'hydrogène diffusé à travers le platine et le palladium » ; Anderson a essayé de vérifier, en s'adressant à une méthode expérimentale un peu différente de la mienne, les propriétés réductrices accrues de cette nouvelle forme d'hydrogène lorsque celui-ci est désorbé par le platine ou le palladium. Dans la suite de ce travail, j'ai étudié les résultats négatifs de ses expériences et les raisons pour lesquelles certaines d'entre elles ont échoué.

Production électrolytique d'hydrogène actif (1)

Des essais exécutés par certains auteurs en vue de préparer de l'hydrogène actif :

1^o par électrolyse de solutions ;

2^o par action d'acides sur des métaux, ont échoué. Wendt et Landauer (2) donnent les raisons suivantes pour expliquer leur insuccès :

(1) Dans cette partie de travail j'ai été aidé par M. Bh. S. V. Raghavarao.

(2) *J. A. C. S.*, vol. 44, n^o 3, p. 513 1922.

« Nous avons rencontré deux difficultés expérimentales. L'hydrogène doit se dégager assez rapidement pour atteindre le soufre au bout de 1 minute, afin d'éviter que la forme active ne se décompose en hydrogène ordinaire. D'autre part, si le dégagement est rapide, le gaz entraîne avec lui de grandes quantités de vapeur qu'il est pratiquement impossibles d'éviter sans ralentir le courant gazeux au-delà de la limite permise. Par conséquent le soufre peut être enduit d'une pellicule d'humidité qui empêche l'accès de l'hydrogène actif ».

J'ai depuis répété ces expériences en employant un mode opératoire légèrement différent de celui adopté par les chimistes américains. J'ai pu montrer ainsi qu'il était possible de mettre en évidence la formation d'hydrogène actif par électrolyse. Wendt et Landauer (1) ont montré que l'azote se combine directement à l'hydrogène actif pour former de l'ammoniaque. Essayant de tirer parti de ce fait, j'ai monté une cellule électrolytique avec électrodes de platine dont l'une était constituée par un petit tube de platine de 30 mm. de long, d'un diamètre intérieur de 1 mm. et d'un diamètre extérieur de 1,5 mm. Celui-ci était perforé d'un certain nombre de trous d'aiguille. Un courant de 3 à 15 ampères était employé pour électrolyser une solution diluée d'acide sulfurique. Au cours de l'électrolyse on envoyait dans la solution un courant d'azote pur à travers l'électrode perforée. L'azote se combinait à l'hydrogène actif formé au cours de l'électrolyse en donnant de l'ammoniac et cet ammoniac était fixé sous forme de sulfate d'ammoniaque. Au bout de 12 heures la liqueur électrolytique traitée par un alcali donne des résultats non douteux quant à la présence d'ammoniaque dont on pouvait reconnaître aisément l'odeur. Une solution de potasse caustique donna des résultats analogues.

Pour confirmer les résultats sus-indiqués, je procédai

(1) *J. A. C. S.*, vol. 42, p. 937 1920.

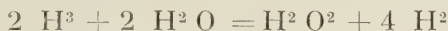
à une deuxième série d'expériences, basées sur la perméabilité du fer vis à vis de l'hydrogène naissant à la température ordinaire. Dans ce but nous avons adopté à un tube de fer de 30 cm. de long et 12 mm. de diamètre, fermé à l'une de ses extrémités, un tube muni d'une électrode de nickel présentant la forme d'une capsule et renfermant de l'eau acidulée. Le tube de fer était relié à une ampoule de verre remplie de coton de verre et celle-ci était reliée à son tour à une autre ampoule de verre renfermant du soufre pulvérisé froid. Après passage sur le soufre, l'hydrogène actif arrivait sur le papier filtre maintenu humide par immersion dans une solution d'acétate de plomb. Cette partie de l'appareil était reliée à son tour à une pompe à vide. Au cours de l'électrolyse le tube de fer formait cathode et pendant tout ce temps la pompe était maintenue en action. L'hydrogène atomique qui avait diffusé à travers le tube de fer donnait un peu d'hydrogène actif. Celui-ci se combinait au soufre pour former de l'hydrogène sulfuré comme l'indiquait le noircissement du papier qui se produisait au bout de quelques heures.

En relation avec ce qui précède, il me semble intéressant d'indiquer une méthode simple, permettant de faire des expériences de cours, pour produire de l'hydrogène actif par électrolyse. Un long tube de verre de 150 cm. environ, possédant une petite capsule de fer fixé à l'une de ses extrémités ouvertes, était rempli avec du mercure et renversé sur une cuve à mercure. On introduisait alors environ 1 cc. d'azote pur dans le vide de Torricelli. Puis on remplissait la capsule de fer avec de l'eau acidulée et cette eau était électrolysée en prenant la capsule pour cathode. Au bout d'un certain temps quelques cc. de réactif de Nessler introduits dans le tube présentaient une coloration brune très nette, indiquant la présence d'ammoniac.

Des expériences préliminaires ont été exécutées par moi, consistant à faire passer de l'hydrogène activé, produit

au moyen d'un ozoniseur Siemens, à travers un brouillard d'eau finement pulvérisée. Cette eau recueillie au bout d'un certain temps contient de l'eau oxygénée, comme on peut le constater au moyen de la réaction de l'acide perchromique.

La réaction est vraisemblablement la suivante :



Il est donc probable que l'échec des expériences de Wendt et Landauer relatives à l'électrolyse est dû non seulement à la formation d'une couche protectrice d'eau sur le soufre, mais aussi et surtout à l'action de l'hydrogène actif sur la vapeur d'eau et les gouttelettes d'eau pulvérisées lors de l'électrolyse, avec formation d'eau oxygénée, et d'hydrogène ordinaire non susceptible de réagir sur le soufre.

CHAPITRE II

PARTIE CRITIQUE

Dans le chapitre précédent j'ai décrit mes expériences concernant l'activation de l'hydrogène par différentes méthodes et j'ai indiqué ses propriétés. Maintenant je vais décrire rapidement les expériences d'autres chercheurs sur le même sujet.

Travaux de Duane et Wendt (1)

On sait que les rayons émis par des substances radioactives induisent des réactions chimiques, tant au point de vue analytique qu'au point de vue synthétique. C'est ainsi que Duane et Wendt (1) ont étudié, en 1917 dans une série d'expériences, l'influence des rayons alpha sur l'hydrogène pur. Ces auteurs sont arrivés à la conclusion remarquable que l'hydrogène traité par ces rayons se distingue, quant à ses propriétés chimiques, de l'hydrogène ordinaire et de l'hydrogène naissant.

Ils soumettaient à l'action de rayons alpha provenant d'émanation du radium contenue dans une ampoule de

(1) *Phys. Review*, N. S. n° 5 vol. 10, n° 2, août, 1917, p. 116.

verre à parois très minces de l'hydrogène contenu dans un ballon. Ils purent ainsi observer une petite contraction. Ils purent aussi mettre en évidence l'action de l'hydrogène actif sur le soufre avec formation d'hydrogène sulfuré. Ce dernier gaz ne pouvait être produit par des molécules d'hydrogène à grande vitesse, présentes en trop petit nombre, ni par activation du soufre par les particules α , comme le prouva une expérience où le soufre était protégé par un écran de plomb. C'était donc l'hydrogène lui-même qui était activé.

Des expériences exécutées en l'absence de rayons alpha ne donnèrent pas de noircissement du papier réactif à l'acétate de plomb. De même en présence de rayon α et en l'absence de soufre.

Ces expériences montrent bien que le soufre est réduit par un composé plus ou moins stable qui est un agent réducteur plus énergique que l'hydrogène ordinaire et qui est activé par bombardement avec les rayons alpha.

Pour éloigner la possibilité d'une activité de l'hydrogène due à des particules chargées, un tampon de coton de verre fut interposé entre l'ampoule d'ionisation et le tube renfermant le soufre. On sait que le coton de verre (1) est un filtre excellent et très efficace des ions ; dans ce cas il ne produisit aucun effet. Pour éviter également que les ions ne produisent les phénomènes observés on plaça entre l'ampoule d'ionisation et le tube contenant le soufre un tube dans les côtés opposés duquel on avait soudé deux tiges de platine, que l'on brancha successivement sur une batterie de 200 volts, puis sur une batterie de 2.000 volts, sans observer aucune diminution dans l'activité chimique du gaz.

Il ne saurait s'agir de l'hydrogène atomique de Langmuir, qui ne traverse pas le coton de verre. Les auteurs ont montré que la partie active du gaz est condensée par l'air liquide, ce qui est bien conforme à l'hypothèse d'une

(1) Freeman, *J. A. C. S.*, vol 35, 1913, p. 929.

molécule polyatomique. Ils mirent aussi en évidence l'action de l'hydrogène actif sur l'arsenic, le phosphore, le mercure ; ce dernier élément donne un hydrure jaune d'or insoluble dans l'eau, résistant à l'action des alcalis faibles, dissous par les acides forts. Ils montrèrent de même la réduction des solutions neutres de permanganate avec formation de bioxyde de manganèse.

Travaux de Wendl et Landauer.

Activation de l'hydrogène par la décharge électrique dans le vide.

Wendt poursuivant ses recherches sur l'activation de l'hydrogène par l'action des rayons alpha (travaillant cette fois-ci en collaboration avec Landauer) pensa qu'il était possible d'activer le gaz par une décharge à potentiel élevé dans le vide.

A cet effet ils utilisèrent un tube à décharge en verre pyrex, muni d'électrodes circulaires en aluminium, platine ou tungstène. L'hydrogène actif était mis en évidence comme dans les expériences précédentes par la production d'hydrogène sulfuré. La pression varia entre 2 et 8 centimètres de mercure. La décharge était produite au moyen d'une bobine d'induction ou d'un transformateur à courant alternatif. Cette méthode leur donna des résultats meilleurs que la précédente.

Un essai à l'électroscope à feuilles d'or prouva que le gaz n'était pas chargé. Des mesures de la quantité d'hydrogène sulfuré formé montrèrent que le rendement en hydrogène actif était de 0,1 %.

Activation de l'hydrogène par effet corona.

L'activation de l'hydrogène par les rayons alpha montre que le gaz actif est stable, même à la pression atmosphérique, et comme l'activation par la décharge électrique a

montré que l'ionisation par un courant électrique était suffisante pour réaliser ladite activation, Wendt et Landauer ont alors songé qu'il était possible de préparer ce gaz par action de la décharge électrique silencieuse sur l'hydrogène.

Le rendement était moins bon qu'en employant la décharge dans le vide.

Ils observèrent dans cette série d'expériences l'instabilité du gaz ; ils montrèrent aussi la formation d'ammoniac par réaction directe sur l'azote.

Le rendement, déterminé comme précédemment était de 0,01 % environ.

Activation par les rayons de Schumann.

Des essais effectués dans ce sens par Wendt et Landauer donnèrent des résultats négatifs, bien que, comme l'a montré Lyman, l'hydrogène absorbe les radiations de longueur d'onde comprise entre 1300 et 1600 Angström.

Activation de l'hydrogène dans l'ozoniseur Siemens.

Les auteurs (1) mentionnés ci-dessus essayèrent alors d'activer l'hydrogène dans un ozoniseur Siemens ordinaire, à la pression atmosphérique et à une pression de 4 à 8 cm. de mercure. Cette méthode se montra simple et commode. Elle est particulièrement bonne à la température d'ébullition de l'ammoniaque liquide. Mais cette méthode échoua lorsque l'ozoniseur fut soumis à la température de l'air liquide; cependant en faisant passer les électrodes dans les parois du tube, le résultat obtenu fut positif.

(1) *J. A. C. S.*, vol. 44, n° 3, mars, 1922, p. 520.

Activation de l'hydrogène par la décharge de haute fréquence.

Une augmentation notable de la fréquence et du voltage de la décharge électrique n'a aucune influence appréciable sur le rendement du gaz formé. Les auteurs ont démontré ce fait en employant une décharge fournie par une bobine Tesla, dont le secondaire était relié à un ozoniseur Siemens de grandes dimensions ; l'hydrogène passait dans le tube à des vitesses allant de 25 à 150 cc. à la minute, l'activation obtenue était importante.

Activation de l'hydrogène par une émission thermoionique.

Comme tous les agents ionisants se sont montrés des activateurs intéressants de l'hydrogène, Wendt et Landauer — dans le but d'examiner une autre source d'ions ont fait passer l'hydrogène sur un fil de platine maintenu à une température de 800° C par un courant électrique. Ils ont constaté que malgré le courant d'ions relativement faible émis par cette source, l'hydrogène était activé.

Production d'hydrogène actif par électrolyse et par action des acides sur les métaux.

Wendt et Landauer ont établi pour expliquer la formation de l'hydrogène triatomique par ionisation, une théorie basée sur le fait que la molécule d'hydrogène n'est pas stable lorsqu'on a éliminé un de ses électrons. La molécule se décompose alors en deux atomes qui se recombinaient pour former une molécule triatomique. Ces auteurs pensent que si cette hypothèse est exacte, l'hydrogène naissant devrait présenter une activité partielle, après s'être dégagé à l'état gazeux. Ces expérimentateurs ont essayé de démon-

trer cette activité par trois méthodes différentes, mais ne sont arrivés qu'à des résultats négatifs.

Tout d'abord ils ont préparé l'hydrogène par dissolution du zinc dans l'acide chlorhydrique dans une pile amalgame de zinc — acide chlorhydrique dilué — platine. L'hydrogène dégagé était envoyé sur du coton de verre pour arrêter l'eau pulvérisée, puis sur du soufre et enfin sur le papier réactif. Même au bout de 24 heures on n'a pu observer aucune activité.

Ensuite on a utilisé un générateur avec de fortes électrodes de platine, pour électrolyser une solution de potasse. L'expérience fut réalisée avec un courant variant de 2 à 30 ampères dans les différentes expériences. Une marche de 15 heures ne donna pas de résultats. Enfin, on laissa tomber goutte à goutte du sodium pur dans de l'eau et le gaz résultant fut analysé comme précédemment. Mais l'activité fut encore nulle.

Ces auteurs ont rencontré deux difficultés expérimentales. Comme l'hydrogène actif se transforme au bout d'une minute en hydrogène ordinaire, l'hydrogène doit être dégagé assez rapidement pour arriver sur le soufre avant son retour à l'état primitif. D'autre part, lorsque le dégagement gazeux est très rapide, il entraîne une telle quantité de vapeur qu'il devient impossible de l'éliminer sans retarder le courant au-delà des limites permises. Il est donc possible que la vapeur ait formé un enduit sur le soufre, empêchant ainsi l'accès du gaz activé.

J'ai démontré dans différentes expériences que cette théorie de la formation de l'hydrogène triatomique est exacte et que la non-réussite des expériences de Wendt et Landauer dans les expériences sus-indiquées, qui semblent infirmer la théorie, est plus apparente que réelle. J'ai déjà décrit mes expériences à ce sujet dans le premier chapitre de ce travail.

Ci-dessous j'indiquerai les expériences de A. C. Grubb sur la préparation de l'hydrogène actif par électrolyse et par action d'un acide sur un métal. Ces expériences ont

été faites à peu près à la même époque que les miennes et cet auteur et moi sommes arrivés aux mêmes conclusions expérimentales.

Travaux de Grubb.

Préparation de l'hydrogène actif par action d'un acide sur un métal (1).

Grubb, dans le but de tourner certaines difficultés expérimentales rencontrées par Wendt et Landauer, a fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique ou sulfurique sur du magnésium métallique, suspendu de telle façon que, à aucun moment, le métal ne fut immergé ou partiellement recouvert par une grande quantité d'acide. Lorsque l'acide tombe ainsi goutte à goutte sur le métal, il réagit sur celui-ci en laissant dégager l'hydrogène et ceci avec une quantité minimum de vapeur. L'hydrogène libéré est amené au contact d'azote pur, après avoir traversé un tampon de coton de verre. Le gaz actif réagit sur l'azote pour former de l'ammoniac. Langmuir (2) a déjà montré que l'hydrogène atomique ne réagit pas sur l'azote pour former de l'ammoniac. L'activité du gaz ne peut donc pas être attribuée à la présence d'hydrogène atomique, ni à l'action des ions.

L'auteur a également trouvé que la quantité d'ammoniac formé augmente avec la vitesse à laquelle l'acide tombe goutte à goutte sur le métal. Lorsque l'acide tombe goutte à goutte et très lentement sur le métal et lorsque l'hydrogène traverse un tampon de coton de verre avant d'arriver au contact de l'azote, il n'y a pas d'ammoniac. Ceci indique que la vie du composé actif est très courte.

(1) *Nature*, vol. III, p. 600 (1923), *Science*, vol. 57, p. 696 (1923).

(2) *J. A. C. S.*, vol. 34 (1912), p. 1324.

Production d'hydrogène actif par électrolyse (1).

Étant donné que l'ozone a été obtenu par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique, avec une densité de courant élevée, Grubb a pensé qu'il était également possible d'obtenir avec une densité de courant élevée de l'hydrogène actif. Il a ainsi trouvé qu'en électrolysant une solution d'acide sulfurique d'après le principe indiqué, l'hydrogène se dégagant à la cathode se combine à l'azote pur pour former de l'ammoniac. Une grande proportion d'ammoniac est dissoute par l'acide. Cet auteur a obtenu des résultats semblables avec une solution de potasse. Le pourcentage du gaz formé a varié avec la densité du courant et la concentration de l'acide.

L'étude de Grubb constitue donc une nouvelle vérification de la théorie de la formation d'hydrogène actif, c'est-à-dire que celui-ci est obtenu chaque fois qu'on produit de l'hydrogène atomique.

Travaux de Newman.

Activation de l'hydrogène par les rayons alpha du polonium.

Newman (2) a activé l'hydrogène par les rayons alpha en utilisant le polonium comme source de ces rayons. Ces rayons réagissent sur le gaz à des pressions diverses et en présence d'éléments divers. Ainsi, des expériences avec l'hydrogène ont donné une absorption avec le soufre, le phosphore et l'iode. Il a montré que l'absorption des gaz était due à l'action chimique résultant de la formation d'hydrures. L'activité chimique du gaz est due à une modification active produite par les rayons alpha. Ces

(1) *Nature*, vol. III, 1923, p. 671 ; *Science*, vol. 58, p. 371 (1923).

(2) *Phil. Mag.* vol. 43, 45 (1922) ; vol. 44, 215 (1922) ; Wendt et Newman, *Nature*, vol. 109, 749 (1922).

actions sont dues d'après l'auteur, à l'hydrogène triatomique et non à la présence d'ions. Ces résultats de Newman confirment le travail de Duane, Wendt et Landauer ayant trait à l'action des rayons alpha sur l'hydrogène.

Travaux de Fritz Paneth.

Paneth (1) publia en 1924 un intéressant mémoire sur « la condensation et la réévaporation de l'hydrogène activé » Il activa l'hydrogène par deux méthodes : a) en faisant passer le gaz sur un filament de Nernst chauffé ; b) en faisant diffuser le gaz dans un tube capillaire en palladium chauffé.

Activation de l'hydrogène par un filament de Nernst chauffé.

Le filament qui pouvait être chauffé au moyen d'un courant électrique, était placé dans un tube en quartz. L'hydrogène actif formé pouvait être arrêté par un tube refroidi dans l'air liquide ; il se rendait de là sur du soufre pulvérisé ; puis sur du papier à l'acétate de plomb.

L'hydrogène sulfuré pouvait être arrêté au moyen d'air liquide. Paneth put facilement mettre en évidence la formation de sulfure de plomb.

D'autre part, il put réaliser la réduction de WO_3 jaune en WO_2 vert. Ses conditions expérimentales étaient telles que l'hydrogène atomique ne put se produire (pression de 2 à 10 mm.).

(1) *Zeit Electr Chem.* bd 30, n° 21-22, 504 (1924).

Activation de l'hydrogène par diffusion à travers un tube capillaire de palladium chauffé.

Ces expériences, menées aux environs de 800°, ont confirmé les résultats par moi obtenus. L'auteur a pu montrer que la quantité d'hydrogène activée lors d'une expérience durant 10 minutes était très faible, de l'ordre du 1/100^e de mmgr. et ne dépendait sensiblement pas de la pression.

Paneth a pu lui aussi montrer que l'hydrogène activé n'est pas l'hydrogène atomique de Langmuir.

Travaux de Paul Anderson.

Activation de l'hydrogène par diffusion à travers du platine et du palladium.

Anderson (1) a mis au point une méthode pour déterminer si l'activité de l'hydrogène diffusé à travers les métaux, tels que le palladium et le platine est complètement et instantanément perdue par la diffusion ou, si elle possède une période définie d'affaiblissement. Cet auteur a remarqué que de l'hydrogène, pur en apparence, acquiert, lorsqu'il traverse l'amiante platiné, des propriétés spéciales, de sorte qu'il est susceptible de réagir avec des substances telles que l'oxyde de cuivre, à une température bien inférieure à celle ordinairement nécessaire à la réaction. De plus, il a constaté que cet hydrogène anormal n'était actif que lorsque la substance réagissante se trouvait à une distance du platine ne dépassant pas 5 cm.

Ci-dessous je décrirai brièvement la technique expérimentale adoptée par Anderson et les résultats qu'il a obtenus.

L'hydrogène provenait soit d'un générateur de Kipp soit d'une pile électrolytique à hydrate de baryum avec

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 1153, 1922.

des électrodes de nickel, ou des cylindres fournis par la British Oxygen Co. De toute façon il fut d'abord purifié par passage dans des tours d'Emmerling, remplies de potasse solide, ce qui permettait d'éliminer la majeure partie de gaz carbonique, d'halogène et d'humidité. Le gaz traversa alors du charbon de noix de coco, placé dans l'air liquide, pour éliminer les traces d'oxygène éventuellement présentes et finalement il arriva dans une autre tour à potasse et dans un tube renfermant de l'anhydride phosphorique.

Anderson procéda alors à une série d'expériences avec de l'hydrogène préparé et purifié comme il est dit ci-dessus, dans le dessein d'établir une différence entre la température minima nécessaire pour obtenir la réduction de l'oxyde de cuivre, d'une part avec de l'hydrogène ayant traversé de l'amianté platiné et, d'autre part, avec de l'hydrogène ordinaire.

Pour déterminer avec précision la température de réduction de l'oxyde de cuivre, cet auteur essaya de déceler l'humidité formée, après réduction de l'oxyde de cuivre, au moyen d'une résistance cuivre-chlorure de calcium-cuivre. Cet appareil qui se compose d'une goutte de chlorure de calcium fondu entre deux fils de cuivre est reliée comme résistance inconnue dans un pont de Wheatstone ordinaire et la variation de la résistance électrique de cette goutte de chlorure de calcium anhydre, due à la condensation de l'humidité sur elle, est notée comme étant le commencement de la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.

Dans ces conditions, les températures minima de réduction obtenues après passage de l'hydrogène sur l'amianté platiné étaient toujours très notablement inférieures à celles obtenues avec l'hydrogène envoyé directement.

D'autres essais ont été faits sur la température minima de réduction du soufre ; un tube court, renfermant du soufre, était exactement ajusté à un autre tube contenant du noir de palladium.

Le noir de palladium était séparé du soufre par un petit diaphragme de palladium perforé. Un petit tube en U était placé entre le tube à soufre et l'appareil de contrôle pour éviter que du soufre vaporisé ne passât dans le détecteur. Un appareil identique au premier à tous les points de vues, à l'exception du palladium, qui constitue l'agent activant et qui faisait défaut dans celui-ci, était à côté du premier appareil dans le même bain d'huile. On éleva alors lentement la température du bain, la vitesse du courant d'hydrogène restant la même dans les deux appareils. La présence d'hydrogène sulfuré était mise en évidence en faisant passer le courant gazeux sur un papier-filtre, humecté par immersion dans une solution d'acétate de plomb. Lorsque la tache noire apparaissait sur le papier réactif, dans le cas du tube renfermant l'agent activant, la température du bain était notée et le chauffage de celui-ci était poursuivi, jusqu'à ce qu'on eut obtenu une tache similaire dans le deuxième appareil.

La température de réduction du soufre après passage sur le palladium fut trouvée notablement inférieure à celle observée dans le tube témoin.

Anderson pensa que ces résultats indiquaient clairement que l'hydrogène acquérait une efficacité de réduction spéciale lorsqu'il était diffusé à travers du noir de palladium.

Mais ces expériences d'Anderson avec le soufre soulèvent une critique sérieuse, comme Copaux (1) l'a justement démontré dans son mémoire sur « Quelques expériences sur la production de l'hydrogène actif ». Entre les températures 80 à 120° C, étudiées par Anderson, le soufre dégage suffisamment de vapeur pour qu'une partie retournant dans le courant gazeux vers le palladium trop proche soit hydrogénée à sa surface avec abaissement conséquent du point de réduction. Dans ces circonstances, ces résultats d'Anderson n'ont aucune valeur.

Un travail expérimental, effectué par J. A. Christiansen

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, janv. 1925, p. 148.

de l'Université de Copenhague, en collaboration avec Anderson, et consistant à déterminer si l'hydrogène désorbé par un tube à diffusion en platine palladié, chauffé électriquement à une température à laquelle l'hydrogène, diffuse facilement à travers le palladium, pouvait ou non être condensé par passage dans un tube immergé dans l'air liquide, donna des résultats négatifs. L'échec de l'expérience ci-dessus fut, par Anderson, attribué à la faible vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'expérience ci-dessus ; mais si l'expérience est effectuée pendant un laps de temps suffisamment long, il est possible de déceler la présence d'hydrogène actif dans le gaz diffusé, comme c'est le cas dans mes expériences précédemment décrites dans le chapitre premier.

L'étude des propriétés de l'hydrogène diffusé fut continuée par cet auteur, afin de déterminer si le gaz fraîchement diffusé était ou non ionisé. Une série d'essais qualitatifs fut effectuée avec un électroscope à feuilles d'or sensible et ces essais prouvèrent que l'hydrogène désorbé était ionisé à un faible degré.

Puis un essai fut effectué par Anderson pour découvrir la cause de l'activité de l'hydrogène diffusé. Il pensa qu'il était improbable que la légère ionisation indiquée par l'électroscope à feuilles d'or fut la cause de cette augmentation d'activité du gaz. La possibilité de la présence d'hydrogène monoatomique a été éliminée dans la première expérience en interposant un tampon de coton de verre entre l'amianté platiné et l'oxyde de cuivre ; la température de réduction de l'oxyde de cuivre n'avait pas changé. Il resta alors la possibilité que l'activité observée fut due à la présence de molécules triatomiques d'hydrogène. Anderson pensa que si ceci était exact, il devait être possible de déceler la présence de molécules triatomiques d'hydrogène par deux méthodes : 1^o en observant la dilatation que le gaz actif subit en se dégradant, comme on pouvait le prévoir si, une quantité mesurable d'hydrogène triatomique était présente dans le gaz désorbé :

$2\text{H}^3 \rightarrow 3\text{H}^2$; 2° en notant les indices de réfraction de l'hydrogène contenant quelques molécules de H^3 , qui seront nécessairement différents de celui de l'hydrogène diatomique ordinaire aux mêmes températures et pressions.

En vue d'étudier la première question, Anderson employa un appareil analogue au condenseur de Liebig muni d'un robinet destiné à diviser le tube en deux sections. Un courant rapide de vapeur vive passait à travers l'enveloppe extérieure de façon à maintenir une température constante dans l'appareil. Le gaz hydrogène entraît dans le tube intérieur par une extrémité puis passait sur le noir de palladium et finalement sortait par l'autre extrémité. On introduisait un petit globule de mercure dans un tube capillaire latéral fixé au tube de sortie de l'hydrogène et l'appareil fut incliné de telle manière que le globule de mercure arrivât à s'écouler dans le tube sous l'action de son propre poids; ce dispositif permettait de voir le globule se déplacer pour une légère augmentation de la pression. On faisait passer un courant continu d'hydrogène dans l'appareil pendant un certain temps et on fermait les deux robinets, celui du milieu du tube et celui du tube de sortie, mais aucun mouvement ne put être observé.

L'auteur essaya ensuite de mesurer la différence entre l'indice de réfraction de l'hydrogène renfermant une molécule d' H^3 et les molécules d'hydrogène ordinaire au moyen de l'interféromètre à gaz de Rayleigh, mais n'obtint aucun résultat.

L'échec des expériences ci-dessus mentionnées d'Anderson n'est pas surprenant si l'on considère qu'il a employé dans une de ses expériences de la vapeur surchauffée pour maintenir le gaz à une température constante, température à laquelle H^3 est très instable, et de plus la quantité de H^3 formé dans les conditions de l'expérience était très faible et tout changement de pression qui pouvait se manifester par une transformation de H^3 en H^2 devait être négligeable.

Anderson n'ayant pas pu démontrer la présence de H^3

dans l'hydrogène diffusé à travers le platine ou le palladium essaya d'expliquer l'activité qu'il a observée dans le cas de la réduction de l'oxyde de cuivre, par l'hypothèse que la molécule d'hydrogène absorbe un quantum d'énergie pendant son absorption et atteint son équilibre interne, seulement après une période donnée après sa désorption. Mais il est évident qu'une telle hypothèse n'est pas nécessaire pour expliquer l'activité de l'hydrogène diffusé, car Paneth et moi avons déjà démontré que l'hydrogène ainsi désorbé renfermait des molécules triatomiques d'hydrogène.

En 1923, la critique suivante a été publiée dans « le deuxième rapport du Comité sur la catalyse par contact (1) » ayant trait à l'étude d'Anderson :

« Le récent travail de Venkataramaiah sur l'hydrogène actif obtenu par plusieurs procédés, donne une explication des résultats obtenus par Anderson en faisant passer l'hydrogène sur du soufre, si son hydrogène contenait de l'oxygène. Venkataramaiah montra qu'un mélange hydrogène-oxygène brûlé sur du platine fournissait toujours assez d'hydrogène actif pour réduire le soufre en hydrogène sulfuré. Les résultats d'Anderson demandent donc à être soigneusement repris avec de l'hydrogène certainement exempt d'oxygène ».

Après cette publication Mitchell et Marshall se proposèrent de vérifier le travail d'Anderson. Ces auteurs, dans le but d'obtenir de l'hydrogène pur, adoptèrent la méthode suivante :

De l'hydrogène provenant de sources diverses, mais principalement de cylindres commerciaux ou de l'élec-

(1) *J. Phys. Chem.* n° 9, déc. 1923, p. 941.

(3) « The recent work of Venkataramaiah (1) on active hydrogen obtained in several ways indicates a reason for Anderson's results with hydrogen on sulphur, if his hydrogen gas contained oxygen. Venkataramaiah showed that a hydrogen-oxygen-mixture burned over platinum always yielded sufficient active hydrogen to reduce sulphur to hydrogen sulphide. Anderson's results, therefore, need careful rechecking with hydrogen known to be oxygen free ».

(1) *J. A. C. S.*, vol. 45, p. 261, 1923.

trolyse d'une solution de baryte purifiée, était diffusé à travers un petit tube de platine-palladium, entouré d'un four électrique maintenant la température à 800°. Le gaz ainsi diffusé arrivait directement dans l'appareil principal.

Les auteurs, imitant la méthode d'Anderson se sont servis de la température de réduction de l'oxyde de cuivre pour contrôler l'activation de l'hydrogène et ont également adopté un dispositif analogue à celui d'Anderson pour déceler la présence d'humidité formée après réduction de l'oxyde de cuivre.

En se basant sur ce principe, ces auteurs ont procédé à une série d'expériences pour déterminer si il y a une différence entre la température de réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène pur et par l'hydrogène actif. Ils ne purent en constater aucune, aux erreurs d'expérience près.

Les expériences de ces auteurs montrent que l'hydrogène pur n'est pas activé par le platine à des températures comprises entre 118 et 135°.

Mitchell et Marshall ont alors procédé à des expériences semblables, mais en employant de l'hydrogène provenant de cylindres qui renfermaient 0,2 % d'oxygène comme impureté et aucune trace mesurable d'oxyde de carbone.

Ils constatèrent que l'hydrogène a été activé dans tous les cas et en éloignant progressivement le platine de l'oxyde de cuivre, ces auteurs ont observé qu'il ne se produisait aucune réduction lorsque la distance était supérieure à 5,5 cm., distance à laquelle la température de réduction atteint 84°; au-delà de cette distance, elle était de l'ordre de 117° comme avec l'hydrogène non activé. Ceci confirme les résultats d'Anderson et de Judd Lewis (1).

Ces résultats ont évidemment conduit les auteurs à supposer que l'activation de l'hydrogène était due à la

(1) *J. Chem. Soc.*, p. 2449, vol. 123, 1923.

présence d'oxygène. Ils ont donc recommencé les expériences avec des petites quantités d'oxygène pur, mélangées à de l'hydrogène pur. Cette fois les auteurs sont arrivés aux résultats suivants :

Température de réduction.

Oxygène %	Contrôle	Passage à travers la platine	Distance du catalyseur
—	—	—	—
0,21	118°	83°	5,5 cm.
0,12	117	83	5
0,05	116	83,5	5,5
0,02	118	83	5

Pour contrôler un point important dans leur étude, à savoir : la formation possible de l'eau due à la combustion de l'hydrogène sur la surface de platine, Mitchell et Marshall ont effectué des expériences avec de l'amiante platiné, occupant la place de l'oxyde de cuivre.

Dans cette série d'expériences, ces auteurs ont trouvé qu'une certaine combustion se produit sur le platine entre 80-85° et également entre 110-120°, mais que la majeure partie de l'eau ainsi formée est retenue sur la surface. Ils ont remarqué que cet effet est cumulatif et qu'il faut un temps considérable avant que la surface ne devienne suffisamment saturée pour permettre à l'eau de réagir sur le chlorure de calcium employé comme indicateur.

Mitchell et Marshall ont conclu de leur étude qu'à des températures comprises entre 80 et 120°, il ne semble pas probable qu'une augmentation de l'émission ou de l'ionisation électronique soit suffisante pour communiquer à l'hydrogène une plus grande activité. Étant donné qu'on a montré que l'introduction d'un tampon de coton de verre et d'anhydride phosphorique n'avait aucune influence

sur l'activation, sauf celle de la retarder un peu, ces auteurs écartent la possibilité de réduction de l'oxyde de cuivre par des atomes ou ions d'hydrogène, car ils ne résisteraient pas à un tel traitement. Une explication possible de l'activation se présente spontanément par la formation (d'après ces auteurs) d'hydrogène triatomique, par ionisation, par désorption ou par des températures localement élevées qui doivent provenir d'une légère combustion, mais dans tous les cas la quantité d'hydrogène actif formé est très faible.

Ainsi, l'hypothèse de l'accroissement d'énergie, présentée par Anderson devient, d'après ces auteurs, inutile pour expliquer l'activation de l'hydrogène par cette méthode. Finalement, ils arrivent à la conclusion que la différence apparente dans le comportement de la modification active de l'hydrogène, qu'ils ont obtenue comparativement à celle obtenue par d'autres chercheurs, réside plutôt dans une différence de concentration que dans une différence de constitution. Cette hypothèse n'exclut cependant pas la formation possible de modifications diverses d'hydrogène triatomique.

Travaux de Copaux, Perperot et Hocart.

Un intéressant mémoire a été publié en janvier 1925, intitulé : » Quelques expériences sur la production d'hydrogène actif (1) », par Copaux, Perperot et Hocart, dans lequel ces auteurs décrivent l'activation de l'hydrogène par la décharge électrique silencieuse dans l'hydrogène, à la pression atmosphérique, l'activation de l'hydrogène dans la décharge électrique sous pression réduite et l'activation de l'hydrogène par diffusion à travers le palladium. Cette dernière partie de leur étude est une vérifica-

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, janvier 1925, p. 141.

tion des expériences de Mitchell et Marshall, précédemment décrites.

Activation de l'hydrogène par la décharge électrique sous pression réduite.

La décharge était produite dans un long tube à vide de 50 cm. de long analogue à celui employé par Wood. La pression variait de 0,5 à 1 mm. de mercure ; la tension alternative employée était de 10.000 ou de 20.000 volts.

L'aspect du tube, lors du passage du courant, était conforme à la description de Wood (1) ; la couleur, d'abord lilas, passait au bout d'un certain temps au rouge vif.

Les auteurs examinèrent l'action de l'hydrogène ainsi traité sur quelques substances réductibles ; ils constatèrent que l'éosine et l'acide picrique n'étaient pas modifiés ; le carmin, d'indigo, l'indigotine II, la safranine T étaient nettement décolorés ; le papier à l'acide iodique-amidon présentait une couleur brune intense ; le chloroplatinate de sodium était réduit, ainsi que l'oxyde molybdique et l'oxyde tungstique.

Je pense que beaucoup des réductions, effectuées par ces auteurs, peuvent être dues à l'action de l'hydrogène atomique plutôt qu'à celle de l'hydrogène triatomique. Wood (2) a déjà montré que dans le tube à décharge du type construit par Copaux et ses collaborateurs, le constituant principal dans le tube, lorsque le gaz prend une lueur rouge intense est l'hydrogène atomique. M. Freeman a montré que l'hydrogène atomique même après avoir circulé dans un tube recourbé à angle droit peut se manifester à une distance considérable de la source où il se produit. Si nous considérons la proximité des réactifs et de

(1) *Phil. Mag.*, vol. 42, p. 729, 1921, *ibid.* vol. 44, p. 538, 1922.

(2) *Phil. Mag.*, vol. 42, p. 729 (1921) ; *ibid.*, vol. 44, p. 538 (1922).

la décharge électrique dans les expériences de Copaux, il semble très possible que l'hydrogène atomique s'écoulant dans le large tube réagisse sur les réactifs. De plus, Langmuir (1) a déjà montré que l'hydrogène atomique réduit les oxydes de tungstène et de platine. Wendt et Duane (2) ont montré que l'hydrogène triatomique n'est pas capable de réduire le violet de méthyle ou le carmin d'indigo, alors que la modification active de l'hydrogène produite par Copaux effectue une réduction du carmin d'indigo, de l'indigotine et de la safranine T.

Les résultats de Wendt et Duane ont été confirmés par le travail de Judd Lewis (3) qui a également observé que l'hydrogène diffuse à travers l'amianté au palladium n'était pas capable de réduire une solution d'indigo.

De plus, Copaux et ses collaborateurs ont trouvé que lorsqu'on interposait un corps solide à grande surface, une toile de platine ou de nickel, ou un tampon de coton de verre entre l'hydrogène actif et le réactif, l'action réductrice de l'hydrogène s'arrête, montrant ainsi que l'activité de l'hydrogène est détruite. Freman (4) a montré que le platine et le coton de verre sont des absorbeurs efficaces de l'hydrogène atomique.

En se basant sur ce qui vient d'être dit, on n'a pas tort de supposer que Copaux et ses collaborateurs ont surtout eu affaire à l'hydrogène atomique et non à l'hydrogène triatomique dans leurs expériences avec le tube à décharges.

Activation de l'hydrogène par la décharge électrique silencieuse sous la pression atmosphérique.

Cette partie des expériences de Copaux et de ses collaborateurs a été exécutée dans un ozoniseur ordinaire, opé-

(1) *J. A. C. S.*, vol. 36, II, p. 1708, 1914.

(2) *Phys. Rev.*, vol. 10, n° 2, August 1917, p. 125.

(3) *Jl. Chem. Soc.*, vol. 123, 1923, p. 2449.

(4) *J. A. C. S.*, vol. 35, 1913, p. 929.

rant sous une différence de potentiel de 20.000 volts. L'hydrogène utilisé dans ces expériences contenait comme impuretés 0,9 % d'oxygène. L'hydrogène, avant d'entrer dans l'ozoniseur, passait sur une colonne d'amiante platinée, non chauffée, ensuite sur du chlorure de calcium et finalement dans un barboteur à acide sulfurique concentré. Le gaz passait dans l'ozoniseur sous la pression atmosphérique.

Les réactifs étaient exposés à l'action de l'hydrogène actif, produit dans l'ozoniseur, dans un tube latéral, relié à cet ozoniseur.

Les auteurs ont trouvé que les pouvoirs réducteurs observés étaient très inférieurs à celui que présentait l'hydrogène obtenu dans le tube à décharge.

L'hydrogène utilisé par ces auteurs renfermait comme impureté de l'oxygène et, de plus, il était desséché par passage dans de l'acide sulfurique concentré. On sait que l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour donner de l'eau oxygénée sous l'action de la décharge électrique silencieuse. Dans ces conditions, la capacité réductrice observée peut être attribuée aux impuretés, telles que l'eau oxygénée.

Activation de l'hydrogène par diffusion à travers le platine.

Pour montrer l'activation de l'hydrogène par diffusion à travers le platine, ces auteurs ont employé un long tube rempli sur une partie de sa longueur avec de l'amiante platiné. Le tube était relié à un barboteur renfermant de l'acide sulfurique. Celui-ci était relié à son tour à un long tube de verre, renfermant une nacelle remplie d'amiante platiné et une autre renfermant de l'oxyde de cuivre.

Ces deux tubes étaient reliés à un barboteur renfermant de l'acide sulfurique. La nacelle qui contenait l'amiante platinée pouvait être mise en mouvement par un aimant

qui commandait une petite tige de fer scellée à la nacelle. Comme dans les expériences de Mitchell et Marshall, la formation de l'eau due à la réaction de l'oxyde de cuivre et de l'hydrogène actif, était enregistrée au moyen d'une petite goutte de chlorure de calcium, déposée sur un fil de platine fin et introduit dans un petit tube, fixé à l'extrémité du tube qui contient l'oxyde de cuivre. Quand on observait au moyen d'un microscope à faible grossissement, la matière solidifiée présentait d'abord une apparence granulaire et devenait transparente par absorption d'eau. On pouvait ainsi contrôler la réaction.

L'amiante platiné était chauffé en permanence à 400° et la première nacelle renfermant de l'amiante platiné était maintenue à une température de 300° . Dans les premières expériences, l'oxyde de cuivre s'est trouvé à une distance de 40 cm. de l'amiante et dans la deuxième l'amiante platiné et le cuivre étaient au contact l'un de l'autre. Copaux et ses collaborateurs ne purent constater aucune différence de température dans les deux cas.

Dans une autre série d'expériences, ces auteurs employèrent de l'hydrogène renfermant de l'oxygène et ne purent constater non plus aucune différence de température.

Ils arrivèrent ainsi à la conclusion que l'hydrogène n'est pas activé dans le processus de diffusion à travers le platine et que l'oxygène ne facilite pas l'activation de l'hydrogène dans le procédé décrit ci-dessus, ces résultats sont en contradiction complète avec ceux de Mitchell et Marshall.

Je pense que l'hydrogène utilisé par ces auteurs n'était pas suffisamment pur pour donner des résultats favorables. Le fait que l'hydrogène des cylindres ait été envoyé sur de l'amiante platiné à 400° C et immédiatement après dans de l'acide sulfurique concentré, a permis au gaz d'entraîner par un procédé mécanique, une petite quantité de vapeur d'acide qui pouvait être décomposée catalytiquement dans la deuxième chambre alors qu'elle traversait l'amiante pla-

tiné à 300°, donnant ainsi naissance à des produits, qui pouvaient être nuisibles à la formation d'hydrogène actif.

La technique expérimentale de Mitchell et Marshall et leur méthode de préparation, de la forme la plus pure d'hydrogène, sont supérieures à celles de Copaux et de ses collaborateurs. Dans ces conditions, à moins de reprendre les expériences de Copaux avec de l'hydrogène exempt de toute impureté les critiques de Copaux et de ses collaborateurs, sur l'étude de Mitchell et Marshall ne peuvent être approuvées.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DE L'HYDROGÈNE ACTIF

Dans les chapitres précédents, j'ai décrit les différentes méthodes de préparation de cette modification nouvelle de l'hydrogène, adoptées par les différents chercheurs. De plus, j'ai donné en détail dans l'introduction de cette étude les raisons pour lesquelles je considère cette variété nouvelle de l'hydrogène comme étant différente chimiquement de l'hydrogène naissant et atomique ou hydrogène de Langmuir. Je vais maintenant indiquer quelques propriétés chimiques et physiques de ce nouveau gaz.

Cette modification nouvelle de l'hydrogène se combine directement au soufre et au phosphore pour donner de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène phosphoré. (Wendt et Duane, Venkataramaiah.)

Il réagit sur l'arsenic et le mercure pour donner respectivement de l'hydrogène arsénié et de l'hydrure de mercure. L'hydrure mercurique est jaune. Il est insoluble dans l'eau et résiste à l'action des alcalis faibles, mais il est dissous par les acides tels que HCl et HNO_3 . Au repos, les cristaux jaunes se décomposent lentement ; une élévation de température en active la décomposition. (Duane et Wendt.)

Il réduit les solutions alcalines et neutres de permanganate de potassium. (Duane et Wendt, Venkataramaiah.)

Il réduit le chlorure ferrique en chlorure ferreux, le nitrate de potassium en nitrite, l'acide arsénieux en arsine et le perchlorate de potassium en chlorure (Venkataramaiah). Il se combine à l'iode pour donner de l'acide iodhydrique (Newman). Il ne décolore ni le violet de méthyle ni le carmin d'indigo. Il n'attaque pas le bismuth (Duane et Wendt). Il se combine directement à l'azote pour donner de l'ammoniac (Wendt, Landauer et Grubb).

Il n'est stable que pendant une minute, il a cependant une durée de vie déterminable. Il possède la même stabilité sous la pression atmosphérique et sous pression réduite. (Duane, Wendt et Venkataramaiah.)

Il est condensé par l'air liquide et semble avoir un point d'ébullition plus élevé que celui de l'air liquide. Il est libéré à nouveau, sans être altéré lorsqu'on l'éloigne de l'action de l'air liquide. (Wendt et Landauer.)

Il traverse le coton de verre et un champ électrostatique intense sans être altéré. (Duane, Wendt et Landauer.)

Lorsque l'hydrogène actif est envoyé sur des métaux finement divisés, tels que le platine, le nickel, le cuivre, le plomb, l'antimoine et le cadmium son activité est détruite. Mais il ne se produit aucun affaiblissement de l'activité dans le cas de métaux tels que : argent, mercure, étain, bismuth, molybdène, zinc ou aluminium. (Wendt et Landauer.)

CHAPITRE IV

PREUVES DE LA NATURE POLYATOMIQUE DE L'HYDROGÈNE ACTIF

Il résulte de l'étude précédente qu'il existe, sans aucun doute, une variété active d'hydrogène qui est différente au point de vue chimique de l'hydrogène naissant ou atomique. Ci-dessous, je vais essayer de démontrer que cette modification nouvelle de l'hydrogène est polyatomique.

Chattock et Tyndall (1) ont étudié les variations de pression qui accompagnent la décharge dans l'hydrogène et ils ont noté qu'une contraction déterminée se produit.

Collie et Patterson (2) ont trouvé que l'hydrogène peut disparaître presque complètement et en grande quantité dans des tubes dans lesquels on a fait passer une décharge intense. Cette importante contraction était probablement due en partie à la réaction entre le gaz et les électrodes.

Usher (3) dans son essai de synthèse de l'ammoniac, en exposant un mélange d'azote et d'hydrogène, observa que dans une expérience, il s'était produit une contraction de 0,24 cc., dans 1,602 cc., Mais la quantité d'ammoniac formé n'était que de 0,006 cc. L'analyse lui montra

(1) *Phil. Mag.*, vol. 16, 24, 1908.

(2) *Proc. Chem. Soc.*, vol. 29, 22, 217, 1913.

(3) *J. C. S.*, vol., 21, 490, 1910.

que l'azote n'avait pas subi de changement, mais que un quart de centimètre cube d'hydrogène avait cessé d'exercer toute pression. Il est évident que la contraction observée était due soit à la formation d'hydrogène triatomique, soit à la formation d'hydrure mercurique.

Wendt et Landauer (1) ont repris l'étude de Usher en employant le niton comme agent ionisant et en prenant la précaution d'exposer aussi peu de mercure que possible à l'action de l'hydrogène activé. Ainsi ils ont trouvé que 40 cc., avaient subi une contraction de 0,2 cc., avec formation de moins de 0,013 cc., d'ammoniac. Ici l'ordre de grandeur de la contraction est sensiblement le même que celui observé par Usher, montrant ainsi qu'une contraction réelle de l'hydrogène se produit.

Duane et Wendt (2) ont observé dans leurs expériences sur l'activation de l'hydrogène par les rayons alpha, une contraction de 0,02 cc. dans une ampoule de 5 cc.

Les observations de ces auteurs ont été confirmées par Lind (3) en 1919 par son étude sur les réactions chimiques produites par l'émanation du radium.

Ces indications montrent clairement l'existence possible d'une forme polyatomique d'hydrogène. Mais l'étude de cette partie du sujet ne sera complète que lorsqu'on aura apporté une preuve certaine que lorsque l'hydrogène est activé, il subit une contraction en volume, conformément à l'équation $3H^3 = 2H^3$. Pour résoudre cette question et lui donner une base expérimentale solide, Wendt et Landauer ont étudié le problème à ce point de vue et sont arrivés aux résultats expérimentaux suivants, en utilisant un tube à décharge sous 20.000 volts et 25 milliampères, sous une pression de 30 mm. environ, pendant 40 secondes :

Température	0°	—38°	—85°	—180°
Contraction	1,4	2,10	2,10	8,20 mm.

(1) *J. A. C. S.*, vol. XLII, n° 5, mai p. 941, 1920.

(2) *Phys. Rev. N. S.* vol. 10, n° 2, août, p. 125, 1917.

(3) *Jl. Amer. Chem. Soc.*, vol. 41, p. 545, 1919.

(4) *J. A. C. S.*, vol. XLIV, n° 3, mars, p. 514, 1922.

A la température de l'air liquide, la contraction était donc de plus de 30 %. Mais, disent les auteurs, les résultats ne sont pas suffisamment précis, et l'équilibre n'était atteint en aucun cas.

Bien que ces auteurs aient obtenu une preuve très certaine du fait que la contraction de l'hydrogène est due à la polymérisation, la démonstration de l'existence de H^3 par analyse chimique reste encore à donner.

En 1923, Stead et Trevelyan (1) ont soumis l'hydrogène à un bombardement électronique intense dans un tube thermoionique cylindrique avec une grille ouverte et sans anode. Le tube a été maintenu sous la pression optimale de 0,05 mm. de mercure avec un potentiel de 30 volts et même davantage. Dans ces conditions les auteurs ont remarqué une lueur bleue consistant en raies d'hydrogène primaires et secondaires autour du filament. De plus, ils ont remarqué que la lueur s'étale progressivement le long du tube et qu'une faible diminution de courant entraîne un affaiblissement simultané de la lueur. Enfin, ils ont pu observer que lorsqu'on assure un courant et une oscillation de la lueur réguliers, la pression dans le tube suit les variations du courant. Ils disent ensuite : « Il apparaît qu'une modification polymérisée de l'hydrogène est périodiquement formée et décomposée. Si un tube plongé dans l'air liquide est joint à l'appareil, aucune oscillation n'a lieu, mais presque tout le gaz disparaît rapidement. Il est libéré à nouveau en éloignant l'air liquide et est stable; mais il est facilement décomposé par la décharge électrique, montrant un accroissement de volume dans le rapport de 1,5 à 1 ».

Étant donné que, d'après les travaux de Wendt et

(1) *British Assoc. Rep.* 1923, p. 425. « It appears that a polymerised modification of hydrogen is periodically formed and decomposed. If a tube surrounded by liquid air is attached no oscillation takes place, but nearly all the gas disappears rapidly. It is reliberated on removing the liquid air and is stable but is easily decomposed by the electric discharge, showing an increase in volume in the ratio of 1, 5, to 1. ».

Landauer, l'hydrogène activé est doué à la température ordinaire d'une vie très courte, la décomposition doit être très avancée avant que les mesures ne puissent être terminées ; les résultats obtenus nous semblent être un peu surprenants.

Comme on le voit, aucune preuve chimique de la nature triatomique de l'hydrogène actif n'a été donnée jusqu'ici. Mais il n'y a aucun doute quand à sa nature polyatomique.

CHAPITRE V

LE X³ DE J. J. THOMSON

J'ai décrit jusqu'ici les diverses méthodes de production de la modification active de l'hydrogène qui peut être considéré, sans aucun doute, comme un élément chimiquement différent de l'hydrogène atomique. J'ai également donné les raisons pour lesquelles, sans aucun doute il possède une nature polyatomique, très probablement, triatomique.

Ci-dessous, je rappellerai les très intéressants travaux de J. J. Thomson, A. J. Dempster et F. W. Aston, sur la production d'hydrogène triatomique par les rayons positifs.

En 1912, Thomson (1) a observé, dans ses expériences sur les rayons positifs, que différentes photographies prises lorsque le tube à décharge renfermait de l'hydrogène, il montra l'existence d'une ligne primaire pour laquelle $m/e = 3$, non attribuable au carbone portant quatre charges. Il en conclut que cette raie était due à H³.

En 1913, le même auteur (2) remarqua que si l'on soumet au bombardement cathodique certains solides, tels que le platine, le plomb (vieux ou chimiquement pur) l'or, l'argent,

(1) *Phil. Mag.*, vol. 24, p. 241, 1912.

(2) *Proc. Royal Soc.*, vol. 89 A, p. 1 (1913).

le cuivre, le fer, le nickel, l'oxyde de nickel, le zinc, l'aluminium, le magnésium, l'uranium, le palladium, le graphite, le calcium, la poudre de diamant, le mica, le chlorure de lithium, la potasse, l'iodure et le chlorure de potassium, le spath fluor, des échantillons de météorites, du sable monazité et de la poussière volcanique, et si on les analyse à l'aide des rayons positifs, les gaz dégagés donnent naissance à une raie qui correspond à une substance ayant le poids atomique 3. Dans certains cas, les paraboles dues à ce gaz étaient très marquées.

Pour étudier les propriétés chimiques de ce gaz, Thomson (1) le prépara par bombardement de KOH par des rayons cathodiques. Il obtint ainsi un mélange de X^3 , d'hydrogène et d'oxygène. Il montra que :

a) Ce gaz peut être conservé sur le mercure, quoique son volume diminue avec le temps.

b) Il se combine avec le cuivre chauffé au rouge.

c) Il est sans action sur le sodium métallique froid, et ne se combine pas avec la vapeur de sodium.

d) Il peut être chauffé au rouge dans un tube de quartz, sans changement.

e) Sous l'influence de la lumière, X^3 se combine avec l'oxygène.

De ces propriétés il déduisit que le gaz en question était de l'hydrogène triatomique ; que ce corps, analogue à l'ozone, était beaucoup plus stable.

En 1921 Thomson (2) donna une nouvelle série de préparations :

a) Sans bombardement cathodique en introduisant de l'iodure de phosphonium dans le tube à décharges.

(1) *Rays of Positive Electricity*, p. 119, 1913, Longmans Green and co.

(2) *Rays of Positive Electricity*, 1921, p. 206. Longmans Green and co.

b) En bombardant du chlorure d'ammonium.

c) En produisant dans certaines conditions une décharge dans de l'hydrogène.

d) En quantités considérables en chauffant, dans le vide, un fil fin de tantale jusqu'à fusion.

e) Par décharge dans un tube à vide au moyen d'une cathode de Wehnelt.

f) De même quand de l'air ou de l'hydrogène qui n'a pas été spécialement purifié est exposé à des rayons X provenant d'un très petit tube renfermant de l'émanation du radium, X^3 est produit. On peut se reporter ici au travail de Duane et Wendt (1) sur la production d'hydrogène actif au moyen des rayons alpha.

Tous ces résultats, dit Thomson (2), montrent qu'on a affaire à H^3 .

Dempster (3) mit en évidence la production de H^3 en faisant passer dans de l'hydrogène à très basse pression la décharge d'une cathode de Wehnelt.

Jusqu'à ces derniers temps, on n'était pas sur de la nature de X^3 . C'est en 1923 (4) qu'Aston montra par une mesure de masses qu'il s'agissait bien d'hydrogène; il trouva en effet pour H^2 2,015 et pour X^3 3,025, ce qui montre qu'il s'agit sans aucun doute d'hydrogène triatomique.

Aston et Baly (5) considèrent comme identiques le X^3 de Thomson et l'hydrogène actif d'autres chercheurs. Mais les propriétés chimiques et physiques de X^3 préparé par bombardement de certains minéraux, sels et métaux sont-elles les mêmes que celles de celui préparé par fusion d'un fil de tantale dans le vide, chauffage d'une cathode

(1) *Phys. Rev.*, N. S., vol. X, n° 2, August., p. 116, 1917.

(2) *Rays of Positive Electricity* (1921).

(3) *Phil. Mag.*, vol. 31, p. 438, 1916 et *Phys. Rev.*, N. S., vol. VIII, n° 6, december, p. 651, 1916.

(4) *Isotopes*, Edward Arnold and Co, 1924, p. 71-72.

(5) *Annual reports on the progress of Chemistry*, vol. XVII, p. 27, 1920

de Wehnelt dans l'hydrogène, décharge à travers l'iodure de phosphonium et action des rayons alpha sur l'hydrogène?

De même, comment identifier les propriétés de X^3 , très stable et chimiquement moins énergique, avec celles de la modification très instable et chimiquement très active produite par action des rayons α sur l'hydrogène, (Duane et Wendt) (1), par décharge d'une cathode de Wehnelt dans l'hydrogène (Dempster) (2), par passage d'un courant d'hydrogène sur un filament Nernst chauffé, (Paneth) (3).

Il y a en face de nous une difficulté digne d'intérêt qui nous empêche de concilier le travail de Thomson sur X^3 et l'hydrogène actif tel qu'il a été produit par divers auteurs. Je ne serais pas éloigné de croire qu'il existe en réalité deux modifications d'hydrogène triatomique dont l'une est plus stable et moins énergique chimiquement, l'autre très instable et chimiquement très énergique.

L'existence de deux molécules n'est pas improbable lorsque nous considérons leurs modes de formation respectifs. Si nous pensons avec Thomson (4) qu'il existe une couche d'atomes d'hydrogène fortement condensé sur la surface des solides, ce qui expliquerait, d'après lui, le dégagement rapide de X^3 quand les solides sont soumis au bombardement cathodique, les atomes doivent exister dans une condition idéale pour se combiner lorsqu'ils sont bombardés par ces rayons. Il n'est pas improbable que l'hydrogène, dans les conditions décrites plus haut, bombardé par les électrons avec une très grande vitesse, donne naissance à une modification qui soit inerte par rapport à celle obtenue par des agents ionisants modérés, comme dans les expériences d'autres chercheurs et comme dans certaines des expériences de Thomson lui-même

(1) *Phys. Rev.*, n° 6, vol. X, n° 2, p. 116 ; August, 1917.

(2) *Phil. Mag.*, vol. 31, p. 438, 1916.

(3) *Zeit. für Elektro. Chemie*, Bd 30, p. 504, 1924.

(4) *Rarys of positive electricity*, p. 209, 1921.

CONCLUSIONS

Dans le présent travail, j'ai montré qu'il était possible de préparer de l'hydrogène jouissant de propriétés actives au moyen des procédés suivants :

1° Action de l'effluve sur l'hydrogène à la pression atmosphérique.

2° Explosion d'un mélange oxygène-hydrogène contenant un excès d'hydrogène.

3° Combustion continue d'oxygène dans l'hydrogène.

4° Combustion d'un mélange oxygène-hydrogène contenant un excès d'hydrogène sur une surface de platine préalablement portée au rouge.

5° Arc haute tension jaillissant entre des électrodes de platine dans une atmosphère d'hydrogène à la pression atmosphérique.

6° Arc basse tension jaillissant entre des électrodes d'argent dans une atmosphère d'hydrogène sous la pression atmosphérique ; l'emploi d'électrodes d'or ou de platine a donné des résultats négatifs, soit à cause de l'adsorption de l'hydrogène actif par le métal disposé en couche mince, soit par suite d'une décomposition catalytique.

Enfin, j'ai montré la formation de petites quantités d'hydrogène actif lors des opérations suivantes :

1^o Décomposition par la chaleur des hydrures alcalins et alcalino-terreux.

2^o Décomposition par l'eau des mêmes hydrures.

3^o Barbotage d'hydrogène à travers les métaux alcalins ou alcalino-terreux fondus.

Ces trois procédés rappelant la formation d'ozone par décomposition des peroxydes.

4^o Diffusion de l'hydrogène à travers un tube de platine ou de palladium chauffé, ce qui, peut être, donne une explication satisfaisante des propriétés catalytiques de ces éléments.

5^o Électrolyse des solutions acides ou alcalines.

J'ai pu mettre d'autre part en évidence quelques-unes des propriétés chimiques de ce composé : l'attaque du soufre, du phosphore, de l'acide arsénieux avec formation d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène phosphoré, d'hydrogène arsénié; la réduction du chlorure ferrique avec formation de chlorure ferreux, du permanganate de potassium, du perchlorate de potassium avec formation de chlorure.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	9
CHAPITRE I. — Partie expérimentale.	21
CHAPITRE II. — Partie critique.	41
CHAPITRE III. — Propriétés de l'hydrogène actif.	65
CHAPITRE IV. — Preuves de la nature polyatomique de l'hydrogène actif	67
CHAPITRE V. — Le X^3 de J. J. Thomson	71
CONCLUSIONS	75

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Phototropie.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 Août 1925.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS.

Pour le Recteur,

L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE,
A. THYBAUT.

